



Ana Margarida Viveiros Serafim

Licenciatura em Conservação e Restauro
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Universidade Nova de Lisboa

**Avaliação de estado de uma escultura de bronze:
“Jean d’Aire” de Auguste Rodin**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro, Especialização em Metais

Orientador: Rui Jorge Cordeiro da Silva, Professor Auxiliar, FCT-UNL
Co-orientador: Sara Leite Fragoso, Conservadora-Restauradora, FCT-UNL
Co-orientador: Maria Rosa Figueiredo, Conservadora Assessora, Museu
Calouste Gulbenkian

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo
Arguente: Prof. Doutora Elin Maria Soares de Figueiredo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2011

Avaliação de estado de uma escultura de bronze: “Jean d’Aire” de Auguste Rodin

©Ana Margarida Viveiros Serafim, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

O presente trabalho só foi possível realizar graças ao apoio do Museu e Fundação Calouste Gulbenkian, por ter dado autorização para a realização deste estudo, possibilitando um acesso mais próximo à obra assim como a toda a documentação que lhe é referente, com especial agradecimento à Dr.^a Maria Rosa Figueiredo, responsável pelas esculturas do Museu e co-orientadora deste trabalho.

Um especial agradecimento ao orientador Professor Doutor. Rui Silva que, para além de todo o tempo que proporcionou para esclarecimento de dúvidas, troca de opiniões ou ideias, também ajudou na realização e interpretação das análises de SEM-EDS e estudo metalográfico.

À co-orientadora, professora Emanuela Sara Leite Fragoso, um muito obrigado por toda a ajuda, desde a recolha de bibliografia, passando pela organização e planeamento do trabalho, assim como pela possibilidade de várias horas de conversa sobre o trabalho e projectos futuros.

Também gostaria de agradecer a colaboração do Laboratório de Conservação e Restauro do Instituto de Museus e Conservação (IMC), em especial à Dr.^a Maria José Oliveira, pela disponibilidade na realização das análises de XRD, ajuda na interpretação dos resultados, assim como no esclarecimento de algumas dúvidas surgidas, referentes à análise efectuada.

Pela ajuda na utilização dos ultra-sons gostaria de agradecer a colaboração da professora Dr.^a Amélia Dionísio do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (IST/UTL). Agradeço ainda toda a ajuda e tempo disponibilizados pelo colega João Freitas, aluno de arquitectura na Universidade Lusíada, em relação às fotografias digitais e criação do modelo tridimensional.

Os meus agradecimentos vão também para os professores que me acompanharam ao longo do meu percurso académico e para os que me ajudaram com as diferentes análises efectuadas na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), entre eles, a Professora Doutora Maria João Melo, a professora Dr.^a Márcia Vilarigues, a Professora Doutora Solange Muralha, o Professor Doutor Brás Fernandes, entre outros que directa ou indirectamente ajudaram nas diferentes análises realizadas na FCT/UNL e no Centro de Investigação em Materiais – *Institute for Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication* (CENIMAT/I3N) da FCT/UNL.

Os familiares e amigos que sempre me apoiaram possibilitando momentos de descontração ou compreendendo os momentos em que não podia estar presente, têm o meu total agradecimento. Destaco as minhas colegas de turma mais próximas Susana Sá, Raquel Estrompa, Catarina Pereira, Dina Reis e Shari Almeida, o meu namorado Edgar Santos, as amigas de infância Mariana Caneca e Vanessa Figueiredo, e por último mas não menos importantes, os meus pais Maria Lina Serafim e, Noé Serafim e o meu irmão André Serafim.

Resumo

Em 1884, o Município de Calais encomendou a Auguste Rodin (1840-1917) um projecto com a finalidade de homenagear o herói mais célebre da cidade, Eustache de St. Pierre. No entanto, após pesquisar o assunto, Rodin decidiu representar os seis Burgueses de Calais. A escultura de bronze, representando Jean d'Aire, um dos seis Burgueses de Calais, que integra o acervo do MGC, data de 1913 e pertenceu ao artista até à sua morte em 1917.

Um dos principais objectivos deste estudo é a caracterização física e química da obra, em especial os processos e produtos de corrosão. Para tal, foram realizadas análises por impulsos ultra-sónicos, μ ED-XRF, XRD, μ -Raman, FTIR, OM e SEM-EDS. Estas análises foram efectuadas em amostras recolhidas da superfície e numa amostra apresentando ainda algum núcleo metálico.

Apresentam-se como resultados principais deste estudo, o facto dos produtos de corrosão identificados serem compostos por cloretos de cobre (atacamite), sulfatos de cobre (antlerite e bronchantite), e nitratos de cobre (rouaite e gerhardtite). Estes últimos surgem devido à utilização de adubos NKP no jardim ou à presença de dejecto animal sobre a escultura, sendo que ambas as hipóteses não foram testadas. Também se pode verificar a existência de duas camadas protectoras, uma de cera parafina e outra de um filme acrílico. A camada de corrosão apresentada na amostra com substrato metálico revelou também a existência de compostos à base de cianetos.

Termos Chave: Auguste Rodin; Bronze; Corrosão; Jean d'Aire; Pátina.

Abstract

In 1884, the city of Calais commissioned Auguste Rodin (1840-1917) a project with the purpose of honoring the most celebrated city's hero, Eustache de St. Pierre. However, after researching the subject, Rodin decided to represent the six Burghers of Calais. The bronze sculpture, depicting Jean d'Aire, one of the six Burghers, now part of the collections of the Calouste Gulbenkian Museum, dates from 1913 and belonged to the artist until his death in 1917.

One of the main objectives of this study is the physical and chemical characterization of the work, especially the processes and products of corrosion. To this end, analysis was performed by pulsed ultrasonic, μ ED-XRF, XRD, μ -Raman, FTIR, OM and SEM-EDS. These tests were carried out on samples collected from the surface and in a sample showing some metallic core.

We try to present as the main results of this study, the fact that the identified corrosion products are composed of copper chloride (atacamite), copper sulphate (anthlerite and bronchantite), and copper nitrate (gerhardtite and rouaite). The latter were due to the use of NPK fertilizers in the garden or to the presence of animal droppings over the sculpture although none of these hypotheses was tested. It can also be verified the existence of two protective layers: paraffin wax and acrylic film. The corrosion layer appearing in the sample with metal core also revealed the existence of compounds based in cyanide.

Keywords: Auguste Rodin; Bronze; Corrosion; Jean d'Aire; Patine

Índice de Matérias

1. Introdução.....	1
1.1. Auguste Rodin e os Burgueses de Calais – Contexto Histórico-cultural.....	1
1.2. A corrosão do Bronze – Revisão do tema.....	4
1.3. O caso específico em estudo.....	7
2. Metodologias usadas.....	9
2.1. Fotografia Digital e Modelo 3D.....	9
2.2. Ultra-sons	10
2.3. μ ED-XRF	11
2.4. XRD.....	12
2.5. FTIR	12
2.6. Raman.....	13
2.7. SEM-EDS	13
2.8. Metalografia e Microscopia Óptica (OM)	14
3. Apresentação e Discussão de Resultados.....	15
3.1. Fotografia Digital e Modelo 3D.....	15
3.2. Ultra-sons	16
3.3. μ ED-XRF	18
3.4. XRD.....	19
3.5. FTIR	21
3.6. Raman.....	23
3.7. SEM-EDS	24
3.8. Metalografia e Microscopia Óptica	28
4. Conclusões.....	31
5. Bibliografia.....	33
ANEXOS.....	37
A.1. Tabela de resultados do estudo do CCI	39
A.2. Localização da recolha de amostras	43
A.3. Resultados XRF	49
A.4. Conversa com Jardineiros da Gulbenkian	51

Índice de Figuras

Figura 1.1. a) Mapa de França com indicação da região de Nord-Pas-de-Calais; b) e da cidade de Calais.	1
Figura 1.2. Grupo dos Burgueses de Calais, de Auguste Rodin, de 1894.....	3
Figura 1.3. Procedimento metodológico global para a autenticação de artefactos de bronze [18].....	6
Figura 2.1. Métodos de medição do ensaio dos ultra-sons; a) método directo; b) método semidirecto; c) método indirecto. Direitos de imagem de [28].	10
Figura 2.2. Realização de avaliação por ultra-sons, segundo o método directo, nas cordas de bronze do Jean d'Aire.....	11
Figura 2.3. Método indirecto de medição dos ultra-sons; a) sentido directo; b) sentido inverso. Direitos de imagem de [28]. T: transdutor transmissor. R: transdutor receptor.....	11
Figura 3.1. Resultado de modelo tridimensional criado com o “123D Catch” da Autodesk Labs, a partir de 8 fotografias da cabeça da escultura representativa de Jean d'Aire, de Auguste Rodin, pertencente ao MCG.	15
Figura 3.2. Gráfico de tempo em função da distância entre os transdutores pelo método indirecto, sentido directo.....	17
Figura 3.3. Gráfico de tempo em função da distância entre os transdutores pelo método indirecto, sentido indirecto.	17
Figura 3.4. Espectro de μ ED-XRF da amostra com substrato metálico.	18
Figura 3.5. Identificação das zonas molhadas pelo sistema de rega.	21
Figura 3.6. Espectro de FTIR da amostra R1 onde aparece a cera parafina e surge o grupo nitrato, comum às restantes amostras	22
Figura 3.7. Espectro de FTIR da amostra R5 onde se detectou a presença de acrílico	22
Figura 3.8. Gráfico de FTIR na camada de corrosão presente na amostra de substrato metálico.	23
Figura 3.9. Espectro de Raman da amostra com substrato metálico onde surge o grupo ciano	24
Figura 3.10. Mapeamento dos elementos carbono, oxigénio, alumínio, silício, enxofre, cloro, estanho, cálcio, ferro e cobre na amostra A1 tal como retirada da escultura.	25
Figura 3.11. Mapeamento dos elementos carbono, oxigénio, silício, enxofre, cloro, estanho, ferro e cobre na amostra A1 depois de polida, mostrando a estratigrafia da camada de corrosão.....	26
Figura 3.12. Área da amostra metálica onde se realizou a semi-quantificação da liga.....	27
Figura 3.13. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 5x.	28
Figura 3.14. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 50x.	29

Figura 3.15. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 10x.
Comparação e indicação dos diferentes grãos de desenvolvidos durante o
arrefecimento.29

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Velocidade de propagação de ultra-sons para referência deste trabalho.....	16
Tabela 3.2. Fases cristalinas identificadas nas várias amostras de superfície com a XRD.....	20
Tabela 3.3. Picos existentes nas análises de Raman que confirmam a existência dos compostos referidos.....	24
Tabela 3.4. Resultados da semi-quantificação da liga metálica em estudo e comparação com estudo publicado por Young, ML (2009) [21].	28

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

BTA	Benzotriazole
c. (data)	cerca de
CCI	<i>Canadian Conservation Institute</i> – Instituto Canadiano de Conservação
CENIMAT/I3N	Centro de Investigação em Materiais – <i>Institute for Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication</i>
DCR	Departamento de Conservação e Restauro
FCT/UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> – Infravermelho com Transformada de Fourier
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectrometry</i> – Espectroscopia de Emissão Atômica com plasma indutivamente acoplado
IMC	Instituto de Museus e Conservação
IST/UTL	Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa
MCG	Museu Calouste Gulbenkian
OM	<i>Optical Microscopy</i> – Microscopia Óptica
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
ppb	partes por bilião
SEM-EDS	<i>Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy</i> – Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por energias dispersivas
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> – Difracção de raios-X
μ ED-XRF	<i>micro Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i> – micro Fluorescência de raios-X por energias dispersivas
μ -Raman	micro Raman

1. Introdução

No âmbito do estágio curricular, decorrido durante o ano lectivo de 2010/2011 no decurso do segundo ano do Mestrado em Conservação e Restauro, foi proposto um estudo sobre a corrosão do bronze, no caso específico da escultura de Auguste Rodin denominada “Jean d’Aire”. Este estudo tem como objectivo geral elaborar uma avaliação de estado, ou seja um diagnóstico, da condição física da escultura de bronze representando “Jean d’Aire”, da autoria de Auguste Rodin, datada de 1913 e que integra o acervo do MCG.

O estudo foca-se na identificação dos produtos de corrosão presentes na obra, através da realização de análises físicas e químicas, tais como: avaliação preliminar à vista desarmada; avaliação da velocidade de propagação de impulsos ultra-sónicos; análise elementar por μ -ED-XRF; caracterização de compostos cristalinos XRD; espectroscopia de μ -Raman; espectroscopia FTIR; OM; e SEM-EDS.

A dissertação está organizada em dois núcleos destintos: um núcleo de uma componente mais teórica, onde se apresenta o contexto histórico-cultural da obra em estudo, assim como um apanhado de vários estudos realizados sobre a temática de corrosão em bronze e a descrição da importância deste trabalho (ponto 1); e outro núcleo com uma componente mais prática, onde se apresentam as técnicas e os resultados, devidamente discutidos, que foram obtidos com este estudo (pontos 2 e 3).

1.1. Auguste Rodin e os Burgueses de Calais – Contexto Histórico-cultural

A cidade de Calais fica situada a Norte de França, na região chamada Nord-Pas-de-Calais. Por se situar no Estreito de Dover, o ponto mais estreito do Canal da Mancha, é a cidade francesa mais próxima de Inglaterra, distanciando-se apenas 34km da cidade de Dover, como se pode ver na Figura 1.1 [1].



Figura 1.1. a) Mapa de França com indicação da região de Nord-Pas-de-Calais; b) e da cidade de Calais.

No último trimestre de 1884, mais propriamente a 26 de Outubro, o Presidente do Município de Calais, Omar Julien Dewavrin (1837-1904), lançou uma subscrição nacional com o propósito de edificar um monumento em honra de Eustache de Saint-Pierre (c. 1287-1351), o herói da cidade de Calais [2].

Auguste Rodin (1840-1917) foi um dos artistas franceses que respondeu ao desafio de homenagear o protagonista de um episódio decorrido em Calais durante a Guerra dos Cem Anos (1337-1453), descrito nas *Crónicas* de Jean Froissart (1333-1404), autor que por sua vez se baseou nos relatos anteriores do cronista Jehan Le Bel (c. 1230-1370) [2]. Froissart conta-nos que, entre 4 de Setembro de 1346 e 3 de Agosto de 1347, o Rei Eduardo III de Inglaterra (1312-1377) decide cercar a cidade de Calais devido à sua localização favorável ao prosseguimento do seu desejo de conquistar a França [3].

Inicialmente o Rei insistia na rendição absoluta da cidade e seus habitantes, mas acabou por concordar em levantar o cerco mediante a entrega de seis cidadãos, escolhidos entre os mais notáveis da cidade, que se apresentariam vestidos de serapilheira e unidos por cordas, assumindo o papel de reféns, e transportando as chaves da cidade e do castelo. Sob estas condições, e dada a situação de carência alimentar sentida há um ano, devido ao bloqueio total de todas as vias de acesso que permitiam o transporte de alimentos, Eustache de Saint-Pierre tomou a iniciativa de se voluntariar para salvar os seus concidadãos, e foi por isso considerado um herói pela cidade de Calais. Tomando o seu exemplo, seguiram-se como voluntários os burgueses Jean d'Aire, Jaques de Wissant e seu irmão mais novo Pierre de Wissant, Andrieu d'Andres e Jean de Fiennes, o mais novo entre todos os burgueses [4].

Rodin que empreendeu uma sustentada pesquisa sobre o episódio de Eustache de Saint-Pierre e da cidade de Calais, acabou por se entusiasmar pela história e propôs representar não só o primeiro burguês a oferecer-se como refém, mas a totalidade dos seis burgueses que se ofereceram como mártires para salvar a cidade. Rodin apresenta os seus burgueses no momento em que estes abandonam a Praça do Mercado para se dirigirem ao acampamento do Rei de Inglaterra, de acordo com as condições por ele impostas.

Como descreve Maria Rosa Figueiredo [5]: *“Rodin escolheu o momento em que os burgueses abandonam a Praça do Mercado a caminho da execução: “As suas almas empurram-nos para a frente, mas os pés recusam-se a caminhar”. Os seus heróis eram apresentados como seres humanos, com as fraquezas inerentes à sua condição. Cada um carregando a sua solidão, unidos por um destino comum. Ao dedicar o monumento a uma colectividade, Rodin quebrou convenções estabelecidas, dando-nos uma representação das verdades humanas e universais. As suas figuras representam o desespero, a tristeza e a revolta. Ao suprimir o pedestal, colocou os Burgueses ao nosso nível, tornando-os nossos semelhantes.”*

O facto de Rodin não ter deliberadamente seguido os cânones artísticos da época causou um atraso na conclusão da obra. Rodin viu a sua segunda maquete, com um terço do tamanho do original, ser recusada pelo concílio do Município de Calais, por não apresentar uma estrutura piramidal mostrando a hierarquia das figuras, típica na escultura monumental do século XIX. Mais tarde, embora subsistissem dúvidas sobre o trabalho de Rodin, os responsáveis acabaram por aprovar o financiamento e conclusão da obra, sendo esta inaugurada a 3 de Junho de 1895 sobre um elevado pedestal de pedra, rodeado por uma cerca de ferro, e instalada no Jardim Richelieu em Calais. Só em 1924 o grupo irá ser transferido para a praça Central, em frente à Câmara Municipal, sem a cerca inicial e com um pedestal de pedra mais baixo, quase ao nível do chão, tal como Rodin o projectou e especificou inicialmente, e como se encontra ainda nos dias de hoje [4] como se pode ver na Figura 1.2.



Figura 1.2. Grupo dos Burgueses de Calais, de Auguste Rodin, de 1894.

A escultura pertencente ao MCG é uma das muitas réplicas representativas de Jean d'Aire, um dos seis burgueses de Calais, sendo esta vazada na Fundição Rudier (1875-1952) em 1913, Esta data foi fornecida ao MCG, pelo Museu Rodin de Paris tendo por base a marca do fundidor presente na base da escultura.

Trata-se da figura que foi modelada com base em Auguste-Eugène Beuret (1866-1934), filho de Auguste Rodin [4] e a figura com mais réplicas efectuadas, sendo que a do MCG fazia parte da colecção privada do próprio artista tendo sido adquirida por Calouste Sarkis Gulbenkian (1869-1955) em 1918, um ano após a morte de Rodin.

Após a morte de Calouste Gulbenkian, toda a sua colecção veio para Portugal em 1960, tendo estado exposta no Palácio dos Marquesses de Pombal, em Oeiras, entre 1965 e 1969 [6], sendo depois transferida para as instalações do MCG, a quando da sua abertura ao público. Sabe-se que a escultura, desde a sua transferência para o recém-inaugurado MCG, sempre se localizou no jardim interior junto ao átrio principal do Museu, primeiramente no centro do jardim e, desde as obras de remodelação do museu entre 1998 e 2001, junto ao vidro que separa o jardim do átrio, relativamente protegida por um tecto avançado.

1.2. A corrosão do Bronze – Revisão do tema

A corrosão do bronze encontra-se largamente estudada por vários investigadores, destacando-se entre eles os trabalhos de Luc Robbiola e Cristina Chiavari, que procuraram melhorar os modos de protecção [7-9], reproduzir produtos de corrosão em laboratório [10-15] e caracterizar a corrosão de bronzes exteriores [16-20]. Estes estudos ajudam, neste trabalho e em trabalhos futuros com ele relacionados, a compreender quais os produtos de corrosão com mais probabilidade de ocorrência nas esculturas de bronze situadas no exterior e de como estes são formados e desenvolvidos, ou ainda, de como. Saber de antemão quais os melhores métodos de protecção e inibição aquando da apresentação de uma proposta de intervenção e sua execução final.

Parte desses estudos procuram encontrar formas inovadoras de proteger e inibir a corrosão das ligas de cobre, nomeadamente dos bronzes, usando filmes orgânicos derivados do BTA com longas cadeias alifáticas [7] e triazole [8], ou outros compostos orgânicos não nocivos [9]. De entre os inibidores apontados nestes estudos, os filmes orgânicos à base de *5-octyl-1,2,3-benzotriazole* [7], *amino-triazole* [8], *4-methyl-1-(p-tolyl)-imidazole* ou *2-mercapto-5-R-acetylamino-1,3,4-thiadiazole* [9] mostraram-se os mais eficientes entre os avaliados. No entanto, os compostos à base de *amino-triazole* só são eficientes a baixas concentrações [8], e os dois últimos compostos, embora eficientes, têm uma performance cinco vezes menor que o BTA [9].

Outros estudos dos mesmos investigadores procuraram analisar qual a influência da atmosfera urbana e industrial nos processos de corrosão do bronze. Para tal desenvolveram uma série de testes de envelhecimento em laboratório, onde submeteram provetes de bronze com 6% Sn (em peso) [10] a uma câmara de nevoeiro salino, onde se pulverizavam os provetes com chuva ácida sintetizada ou com uma solução aquosa de cloretos, durante determinados intervalos, entre os quais deixavam as amostras secar, segundo um método designado por *wet-dry* [11].

Num outro trabalho [12] submeteram provetes de bronze quaternário (85Cu - 5Zn - 5Sn - 5Pb), também segundo o método *wet-dry* mas com água da chuva recolhida durante o inverno numa zona urbana (Bolonha, Itália) ou com uma solução de chuva ácida sintetizada com a mesma composição da chuva recolhida [12] ou soluções de 3,5% NaCl em atmosfera SO₂-NO_x em bronzes quaternários típicos e bronzes com 3% Si.

Com estes estudos chegaram à conclusão que os componentes orgânicos presentes na chuva natural podiam ser a razão para a formação de uma camada mais uniforme e protectora sobre a superfície metálica [11] ou que o facto da composição da liga possuir os 3% Si, torna a liga mais resistente à corrosão [12].

Mais tarde, fizeram uma série composta por três estudos, intitulados '*The atmospheric corrosion of quaternary bronzes*' [13-15], onde submeterem o bronze quaternário a ciclos de: chuva ácida natural estagnada [13], ocorrência de chuva ácida [14] e chuva ácida sintetizada e estagnada [15].

Destes estudos os resultados mostram, mais uma vez, a diferença entre a corrosão provocada por chuva ácida natural e chuva ácida sintetizada, observando-se também a formação de compostos de Cu e Pb insolúveis à superfície, ao passo que os compostos de Zn são sempre dissolvidos com o novo ciclo de chuva [13], mostrando que o estudo de chuva ácida em ocorrência tem resultados muito semelhantes aos de casos reais [14] e que a corrosão do bronze se desenvolve em duas camadas, uma mais interna rica em compostos de Sn e outra, mais externa, rica em compostos de Cu e Pb [15].

Para se poder comparar os resultados de envelhecimento acelerado em laboratório foi necessário realizar-se outros estudos complementares de caracterização química, física e electroquímica dos produtos de corrosão formados em esculturas de bronze quaternário, situadas em zona urbanas e ao ar livre [16][17], os quais chegam à conclusão que os produtos de corrosão do bronze se desenvolvem em duas camadas, a mais externa composta por *bronchantite* $[Cu_4(SO_4)(OH)_6]$ e elementos atmosféricos e a mais interna composta por óxidos de cobre $[CuO_2]$ [16]. Também se conclui que a camada exterior se encontra estável em ambientes mais neutros (pH superior a 5,6), mas que devido à acção das chuvas ácidas esta camada torna-se muito instável a pH 2 [17].

Existe um outro estudo realizado por Luc Robbiola [18] que tenta encontrar um protocolo metodológico para se poder autenticar a idade dos bronzes ancestrais, recorrendo à caracterização da liga metálica, da sua pátina e do meio que a envolve, correlacionando as várias partes. Essa metodologia é apresentada na Figura 1.3 da página seguinte e será uma base metodológica para a realização do presente trabalho.

Um estudo realizado pelo *Canadian Conservation Institute* (CCI) [19] faz a caracterização da liga e dos compostos de corrosão de 16 esculturas de bronze situadas no Complexo do Parlamento Canadiano (Ottawa, Canadá). Devido à presença de uma lista completa de todos os compostos encontrados neste estudo (apresentada no Anexo A.1), este torna-se assim um bom ponto de partida para os possíveis compostos a serem identificados neste trabalho a realizar.

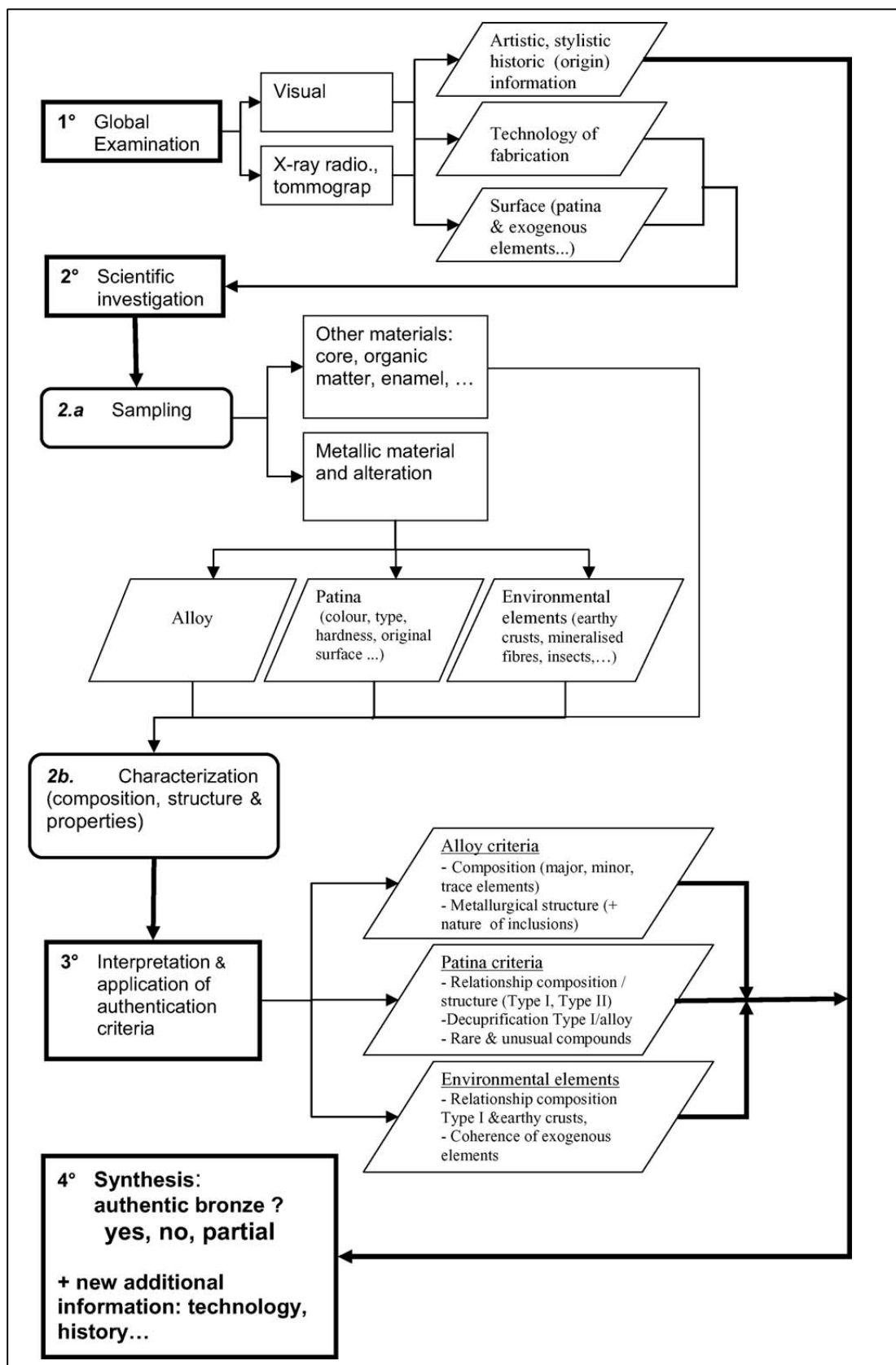
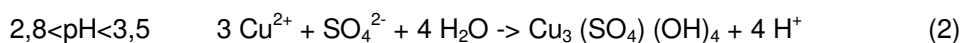
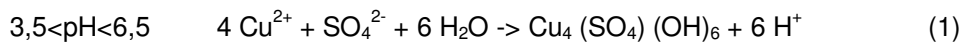


Figura 1.3. Procedimento metodológico global para a autenticação de artefactos de bronze [18].

Por fim, o estudo de Robbiola efectuado a 6 obras de Rodin [20], indica que as zonas mais expostas às escorrências de água e que aparentam uma tonalidade verde clara, são na

verdade constituídas maioritariamente por *bronchantite*, enquanto que as zonas mais protegidas e com uma tonalidade verde escura são zonas ricas em *antlerite* $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ e *atacamite* $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$. São também explicados os mecanismos básicos da formação de *bronchantite* e *antlerite*, como apresentado nas equações (1) e (2).



1.3. O caso específico em estudo

Desde que a escultura se encontra em Portugal, já foi submetida a três trabalhos intervenção. A primeira intervenção, em 1968, realizada pelo escultor António Duarte (1912-1998), consistiu na lavagem e desengorduramento da superfície, prosseguido de revestimento com cera. Em 1984, os técnicos de restauro do MCG procederam a uma lavagem da superfície sob a orientação e recomendação do Dr. Joe Nkrumah. Mais recentemente, em 2001, a empresa Santorestauro procedeu a uma nova intervenção de limpeza da qual não se possui o relatório final mas apenas o caderno de encargos com descrição dos trabalhos a efectuar.

Apesar da última intervenção da escultura ter sido em 2001, aparentava em meados de 2010 sinais evidentes de instabilidade. Esta instabilidade é reconhecida pelo desenvolvimento de compostos de cor clara e com fraca adesão, sinais evidentes de corrosão activa. Este trabalho procura especificamente identificar que produtos de corrosão se encontram em desenvolvimento na escultura de bronze de Auguste Rodin que se encontra no MCG, em Lisboa.

Este trabalho procura também descobrir que mecanismos físicos e químicos levaram ao desenvolvimento dos produtos de corrosão identificados, sabendo à partida que se trata de um bronze patinado de origem. No entanto a composição desta pátina original é desconhecida, sabendo-se apenas que a partir de 1900 as obras de Rodin começaram por ser patinadas e fotografadas pelo fotógrafo Jean Limet (1855-1941), por vezes, usando os mesmos reagentes químicos [21].

Este estudo torna-se importante para a área de Conservação e Restauro, pois muitas são as obras intervencionadas que não respeitam a intenção original do artista, decapando até ao metal as esculturas de Rodin e re-patinando com reagentes mais contemporâneos e de fácil aplicação que originam um tom que julgaram reproduzir o original.

Este estudo é fundamental na realização de um diagnóstico, por forma a determinar a origem do problema, remover ou bloquear a sua acção e estabilizar a situação. É também fundamental para o estabelecimento futuro de um programa de conservação propondo medidas preventivas e interventivas, por forma a salvaguardar a superfície original, se bem que envelhecida e alterada, que Rodin criou.

2. Metodologias usadas

Para este estudo foram aplicadas técnicas para o levantamento dos problemas técnicos e estruturais, todas estas realizadas *in situ*, tais como mapeamentos de patologias em modelo tridimensional criado a partir de fotografia digital e avaliação da velocidade de propagação de impulsos ultra-sónicos.

Para as análises que não poderiam ser realizadas *in situ*, por se tratar de análises micro destrutivas ou por impossibilidade de transportar os aparelhos necessários para junto da obra, foram recolhidas amostras de superfície, num total de 19 amostras, e uma amostra contendo algum substrato metálico.

As amostras denominadas de superfície são amostras de aspecto pulverulento, que foram recolhidas raspando a superfície na zona pretendida. Enquanto se raspava levemente a superfície com um bisturi, recolhia-se o pó obtido para um pequeno quadrado de papel, que seria dobrado e guardado num *minigrip* de polietileno (esquemas das zonas de amostragem no anexo A2). Já em laboratório, cada amostra de superfície foi dividida para duas lamelas côncavas destinadas a diferentes grupos de análise: uma pequena parte para FTIR, e a restante quantidade para μ ED-XRF, XRD e μ -Raman. Cada lamela foi fotografada em lupa estereoscópica.

A amostra com substrato metálico foi recolhida numa zona mais escondida, no interior da túnica junto à perna esquerda da figura (ver anexo A.2). Foi obtida com um *mini drill* com cabeça de diamante, primeiramente fazendo, aproximadamente, um ângulo de 45° de cima para baixo, e de seguida um ângulo de 45° de baixo para cima. Durante a utilização do *mini drill*, colocou-se uma folha de papel por baixo da zona de corte, que recolhia os pós metálicos obtidos. Estes pós metálicos destinavam-se a possíveis análises futuras de quantificação dos elementos que compõem a liga metálica, de forma a comparar os resultados com o do estudo de Marcus Young [21], onde este analisa diversas esculturas de bronze produzidas em França na primeira metade do século XX.

A amostra com o substrato metálico, após as análises de μ ED-XRF, FTIR e Raman, foi montada em resina da Tecnovit 2000 curada com luz azul e polida de forma a melhor se conseguir obter um corte transversal (estratigráfico) entre as camadas de corrosão e o metal. Desta forma a amostra serviria para fazer observações metalográficas, incluindo análises estratigráficas recorrendo ao SEM-EDS e ao microscópio óptico do CENIMAT/I3N da FCT-UNL.

2.1. Fotografia Digital e Modelo 3D

Sendo a elaboração de um diagnóstico o objectivo principal deste trabalho, é pois necessário realizar mapeamentos dos problemas que afectam a obra. A fim de trazer alguma inovação à área de Conservação e Restauro, achou-se por bem recorrer às novas tecnologias e criar um modelo tridimensional em computador, tendo por base a fotografia digital da obra em estudo.

Para a fotografia digital, usou-se uma câmara fotográfica Canon, modelo EOS 550D para se obter a imagem de 8 perfis fotográficos da escultura. Para a modelação tridimensional, usou-se um programa *online* e *freeware* (de distribuição e utilização gratuita) da Autodesk. Esta aplicação, pode ser encontrada no endereço: labs.autodesk.com com o nome de “123D Catch”. Para efectuar a modelação é apenas necessário enviar as fotos realizadas do objecto e, passado escassos minutos, dependendo do número e tamanho das imagens, é criado um primeiro esboço tridimensional com possibilidade de melhorar a qualidade.

2.2. Ultra-sons

A análise por ultra-sons permite determinar a velocidade de propagação de um impulso ultra-sónico entre dois pontos, com o objectivo de conseguir informação sobre as características mecânicas, a homogeneidade e a presença de fendas e/ou defeitos no material em estudo, de forma não destrutiva [23]. A utilização mais frequente do ensaio de ultra-sons é na avaliação das características e propriedade do betão. Porém, ao longo do tempo, tem sido aplicado a diversos tipos de materiais, como madeira, pedra, cerâmica ou metal [24] [25]. A velocidade de propagação dos ultra-sons em ligas de cobre pode variar entre os 4100 m/s e os 5060 m/s [26] dependendo do tipo de processamento (enformação por vazamento ou por trabalho mecânico) e da composição da liga [27]. O ensaio por ultra-sons também pode indicar a espessura de uma camada de alteração superficial, pois ao ser diferente em termos de densidade, a velocidade de propagação será igualmente diferente nessa camada em relação ao restante material.

Para este estudo foi usado o equipamento Ultrasonic Tester, modelo BP-7 da Steinkamp, cedido pela Dr.^a Amélia Dionísio do IST/UTL, com transdutores de secção exponencial de 45kHz de frequência de ressonância. Foram feitas duas medições pelo método directo nas cordas, como mostrado nas Figuras 2.1 e 2.2, para termos um valor de referência da própria escultura, e um perfil de 12-13 pontos em intervalos de 4cm, na perna direita pelo método indirecto, tanto no sentido directo como no sentido inverso, como esquematizado na Figura 2.3.

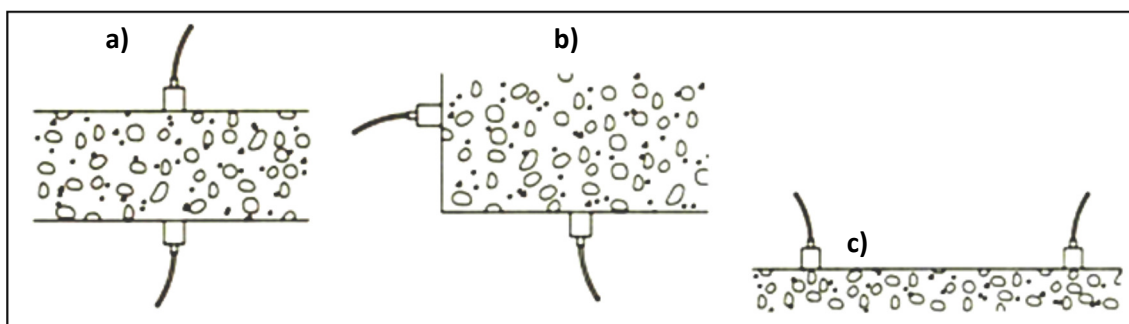


Figura 2.1. Métodos de medição do ensaio dos ultra-sons; a) método directo; b) método semidirecto; c) método indirecto. Direitos de imagem de [28].



Figura 2.2. Realização de avaliação por ultra-sons, segundo o método directo, nas cordas de bronze do Jean d'Aire.

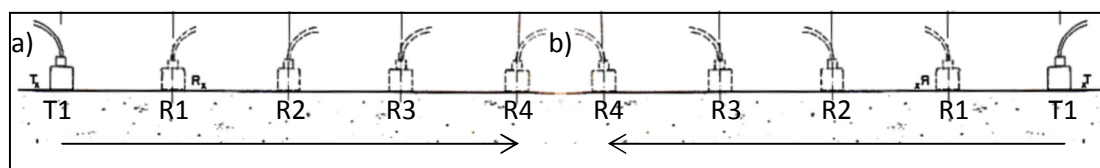


Figura 2.3. Método indirecto de medição dos ultra-sons; a) sentido directo; b) sentido inverso. Direitos de imagem de [28]. T: transdutor transmissor. R: transdutor receptor.

2.3. μ ED-XRF

A análise de XRF, segundo Skoog et al. [29], para além de consistir numa técnica não destrutiva, apresenta também como vantagens ser relativamente rápida e mais económica, comparada com outros tipos de análises que possibilitam o mesmo tipo de resultados, como o caso do ICP-AES, embora este último permita ir mais longe ao detectar quantidades vestigiais na ordem dos ppb. Com o μ ED-XRF obtém-se um espectro simples do qual se avalia, de forma qualitativa e quantitativa, os elementos químicos com número atómico superior ao Na que se encontram na amostra.

Com base nos resultados obtidos nos pós recolhidos, o uso desta análise (qualitativa) possibilitou uma selecção de quais os compostos prováveis na obra em estudo. O XRF também possibilita uma avaliação semi-quantitativa comparando a intensidade dos picos obtidos com os respectivos elementos puros ou com padrões de composição conhecida [29], embora esta possibilidade não tenha sido aplicada.

As análises para este estudo foram realizadas pelo espectrómetro ARTAX do DCR da FCT/UNL o qual está equipado com uma ampola de molibdénio. O equipamento apresenta um detector no estado sólido de silício, EDS, e um feixe incidente com diâmetro de cerca de 70 μ m. Como parâmetros de análise, para as análises das amostras em estudo, foram utilizadas como parâmetros de excitação 40 kV e corrente de 600 μ A para 180 s de aquisição, sem recurso a atmosferas inertes.

Para seleccionar os grãos de pó a serem analisados foi usada uma câmara de vídeo e um laser de díodo vermelho, os quais permitiram posicionar o feixe e fixar a distância entre o detector e a região em análise. A imagem e os espectros da área analisada foram adquiridos através de um computador ligado ao equipamento, através do programa ARTAX v.2.3.

2.4. XRD

A análise por XRD possibilita identificar as fases cristalinas presentes na amostra, dado que cada uma delas possui um padrão de difracção característico. A identificação de compostos é feita por determinação do padrão de difracção característico [29]. O uso desta técnica possibilitou a identificação dos compostos cristalinos presentes nas amostras recolhidas, sendo que uma parte desses resultados seria complementada com o uso de Raman e FTIR.

Para estas análises, utilizou-se um difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover, equipado com uma ampola de Cu e detector GADDS, pertencente ao Laboratório do IMC. O feixe incidente foi delimitado por um colimador com 1 mm de diâmetro. A gama angular dos difractogramas variou entre 6 e 75° (valores em 2θ), com incrementos de 0,02° e o tempo de aquisição de 180s. A identificação dos compostos presentes nas amostras foi feita através do *software* EVA por recurso à base de dados PDF-2 (do ICDD, tanto no IMC como no CENIMAT/I3N da FCT. As amostras foram analisadas directamente sem necessidade de preparação específica.

2.5. FTIR

A análise de FTIR foi mais amplamente usada devido ao aparecimento na última década de espectrómetros mais baratos, aumentando o número e tipo de aplicações até então usadas. Anteriormente a região central de infravermelho, compreendida entre 4.000 e os 200 cm^{-1} de comprimento de onda, permitia apenas fazer uma análise qualitativa dos compostos orgânicos e identificar a estrutura química, baseada em espectros de absorção. Hoje em dia, com espectrómetros equipados de forma a aplicar transformadas de Fourier, é possível realizar análises quantitativas de amostras complexas usando tanto a espectroscopia de absorção com a de emissão [30].

Desta forma, o uso de análises de FTIR possibilitou a identificação de alguns dos compostos existentes na superfície da escultura, tanto os cristalinos, confirmando os resultados do XRD, como os compostos mais amorfos que a técnica anterior não poderia identificar. As análises foram efectuadas segundo o método de célula de diamante, onde uma partícula sólida, constituindo o material a analisar, é comprimida entre duas células de diamante. O espectrómetro usado é da Nicolet, modelo Nexus com microscópio óptico acoplado da Nicolet, modelo Continuum da Spect-Tech para detectar a amostra a analisar sobre a célula de diamante, comandado através de computador recorrendo ao *software* Omnic. Este equipamento pertence ao DCR da FCT/UNL. Os espectros foram obtidos com 128 varrimentos no intervalo espectral entre 4000-650 cm^{-1} , de número de onda.

2.6. Raman

A espectroscopia de micro Raman é uma análise não destrutiva que analisa o estado vibracional das ligações moleculares, tal como o FTIR. No entanto, segundo Skoog [31], a espectroscopia de Raman tem uma vantagem, pois consegue detectar as ligações inorgânicas mais facilmente, como a ligação metal-oxigénio e metal-ligante.

Os espectros efectuados neste estudo foram adquiridos pelo espectrómetro LabRaman 300 da Horiba Jobin Yvon, pertencente ao DCR da FCT/UNL, usando o laser verde no estado sólido com linha de excitação de 532nm (500mW) como fonte de radiação que antes de chegar à amostra passava pelo filtro denominado de $D_{0,6}$, filtro esse que permite a passagem de apenas 25% da intensidade do laser, isto é, 125mW. Foram usados como parâmetros de análise 1s de tempo de exposição para cada janela espectral seleccionada no espectrómetro, 5s de tempo de exposição para cada região seleccionada e 10 ciclos de acumulação para cada região seleccionada, obtendo espectros entre os 50 e os 1800cm^{-1} , entre os 1801 e os 3500cm^{-1} e entre os 3501 e os 4000cm^{-1} .

2.7. SEM-EDS

Normalmente ainda se usa a microscopia óptica por reflexão para uma observação topológica detalhada da superfície; no entanto, a resolução do microscópio óptico é mais limitada devido aos efeitos de difracção da luz [32]. Para se obter uma imagem com maior resolução e, eventualmente, também alguma informação elementar, é normalmente/geralmente utilizada a microscopia electrónica de varrimento.

Para a obtenção de uma imagem SEM, um feixe de electrões finamente focado é incidido sobre a superfície da amostra, fazendo varrimentos contínuos sobre a região em observação [33]. O material interage com o feixe de electrões e produz algumas emissões importantes, tais como electrões retrodifundidos, electrões secundários, e emissões de radiação X característica [32]. Os instrumentos de SEM mais simples apenas detectam os electrões secundários, alguns SEMs também apresentam detectores para os electrões retrodifundidos, ambos são usados para criar uma imagem. No entanto, os instrumentos mais completos possuem um detector de raios-X, vulgarmente um detector EDS que permite determinar de forma qualitativa ou mesmo quantitativa os elementos químicos presentes, tal como o XRF [32].

Neste estudo foi usado um equipamento de microscopia electrónica de varrimento do CENIMAT/I3N da FCT/UNL, da marca Zeiss, modelo DSM-962, com microanálise por espectroscopia de raios X por energias dispersivas da Oxford Instruments, modelo Inca X-Sight. Na amostra observada foi aplicado um revestimento fino de carbono por evaporação, formando uma película sobre a superfície a analisar, de modo a incrementar a sua condutividade eléctrica.

2.8. Metalografia e Microscopia Óptica (OM)

Tal como dito anteriormente, em termos físicos, a microscopia óptica é usada para se conseguir uma imagem da superfície, [32]. Concretamente, neste estudo, pretende-se observar a microestrutura do material. Neste caso, a observação é realizada após preparação metalográfica de uma secção envolvendo ou não uma contrastação química. Fundamentalmente, o contraste químico consiste numa reacção química diferenciada da superfície metálica preparada, a fim de diferenciar os seus microconstituintes, como os grãos de fases metálicas e certas inclusões do material.

A superfície da amostra com substrato metálico, depois de observada ao SEM, foi novamente polida para remover o revestimento de carbono aplicado. Após a obtenção de uma superfície lisa praticamente sem riscos, foi realizado um ataque químico com uma solução de cloreto de ferro III. A solução encontrava-se sobre um vidro de relógio, e a superfície da amostra foi mergulhada na solução por 3-5 segundos, sendo imediatamente lavada com água e seca, constituindo a secagem numa passagem por álcool seguida da exposição a um fluxo de ar frio proveniente de um secador. O resultado do ataque químico foi depois registado recorrendo a um microscópio metalográfico da Leica, modelo DMI 5000 M, pertencente ao CENIMAT/I3N da FCT/UNL. Realizaram-se observações tanto em campo claro como em campo escuro.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Fotografia Digital e Modelo 3D

Foram pesquisados vários programas para se poder realizar este modelo tridimensional. A hipótese de se criar manualmente estaria à partida excluída, devido ao traço próprio de Rodin, as medidas e proporções e porque não teria a referência das diferentes tonalidades verdes, daí se ter escolhido programas que o fizessem a partir de fotografias.

Primeiramente pensou-se no PhotoModeler, mas cedo se descobriu que seria necessário muita interacção entre o operador e programa, por isso procurou-se um programa que facilitasse uma interacção com os utilizadores, em especial as menos entendidas em modelação em 3D. Escolheu-se o “Project Photofly”, criado pelo Autodesk Labs, a mesma empresa do AutoCAD, que em recente evolução e passou a designar-se por “123D Catch”, conservando a mesma forma de interacção. Neste, basta indicar as fotos e aguardar que o programa forneça em alguns minutos um modelo tridimensional das mesmas.

Mas, para que o programa funcione, é necessário ter fotos segundo diferentes pontos de vista do objecto tridimensional. Quanta maior o número de fotos mais tempo o programa demora a desenvolver o modelo, por isso optou-se por apenas 8 fotos de corpo inteiro e 8 fotos da cabeça.

A Figura 3.1 apresenta parte do resultado de 8 fotos em redor da cabeça. Alguns pontos não ficaram bem resolvidos pelo programa, mas é possível adicionar mais fotos ou exportar o modelo para o AutoCAD e preencher as lacunas em falta. No entanto, ainda não foi possível criar os mapeamentos através do modelo tridimensional, pois não foi possível criar um modelo tridimensional de corpo inteiro com definição suficiente.

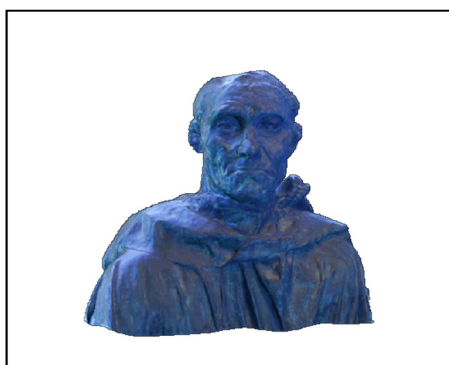


Figura 3.1. Resultado de modelo tridimensional criado com o “123D Catch” da Autodesk Labs, a partir de 8 fotografias da cabeça da escultura representativa de Jean d'Aire, de Auguste Rodin, pertencente ao MCG.

3.2. Ultra-sons

Para calcular a velocidade de propagação dos ultra-sons de referência foram feitas duas medições pelo método directo em zonas que se julgam não serem ocas, isto é, na ponta das cordas que se encontram sobre o ombro esquerdo da figura de Jean d'Aire.

Tendo em conta que $V = d/t$, em que V é a velocidade, d é a distância em metros e t é o tempo em segundos, conseguiu-se calcular a velocidade de propagação dos ultra-sons pelo método directo, pois sabemos a distância entre os transdutores (em centímetros) e o tempo decorrido entre a emissão do impulso ultra-sónico e a sua captação (em micro segundos).

Durante a análise foi possível ouvir os impulsos de ultra-sons no metal, devido à ressonância do metal, levando a pensar se o local escolhido para a medição pelo método directo seria ou não oco como a restante escultura, mas tal só poderá ser confirmado recorrendo à radiografia digital.

Assim sendo, e tendo em consideração os valores de referência encontrados na literatura, que variam entre os 4100 m/s e os 5060 m/s [26], o nosso valor de referência da velocidade de propagação dos ultra-sons neste caso de estudo encontra-se nos 6387m/s no máximo, tal como se verifica na Tabela 3.1, e bastante superior aos valores sugeridos pela literatura.

Tabela 3.1. Velocidade de propagação de ultra-sons para referência deste trabalho

	Média de tempo (μ s)	Distância (cm)	Velocidade (m/s)
Corda 1	4,65	3,0	6387,10
Corda 2	5,23	3,2	6105,26

No caso das medições pelo método indirecto, é possível criar um gráfico de tempo em função da distância e calcular a velocidade através do inverso do declive da recta de tendência obtida. Desta forma, a partir dos declives apresentados calculou-se que a velocidade obtida na Figura 3.1 é de 3301m/s e a velocidade obtida na Figura 3.2 é de 2987m/s, valores inferiores aos da literatura.

Estes resultados não nos ajudaram a determinar a espessura da mesma, devido não só às condicionantes do aparelho usado, pois não se conseguia aproximar os transdutores mais do que 4 cm sem criar interferências na leitura do tempo, como também pela grande diferença entre os resultados obtidos e os valores de referência da literatura.

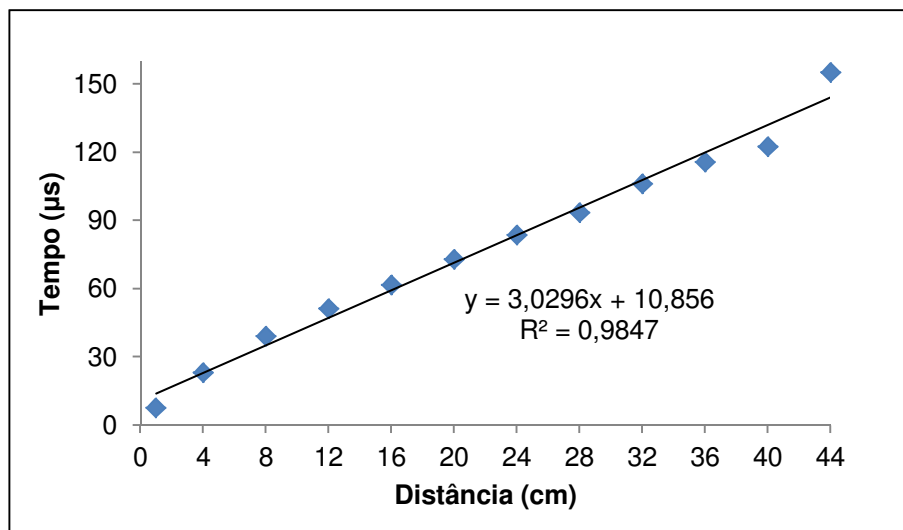


Figura 3.2. Gráfico de tempo em função da distância entre os transdutores pelo método indirecto, sentido directo.

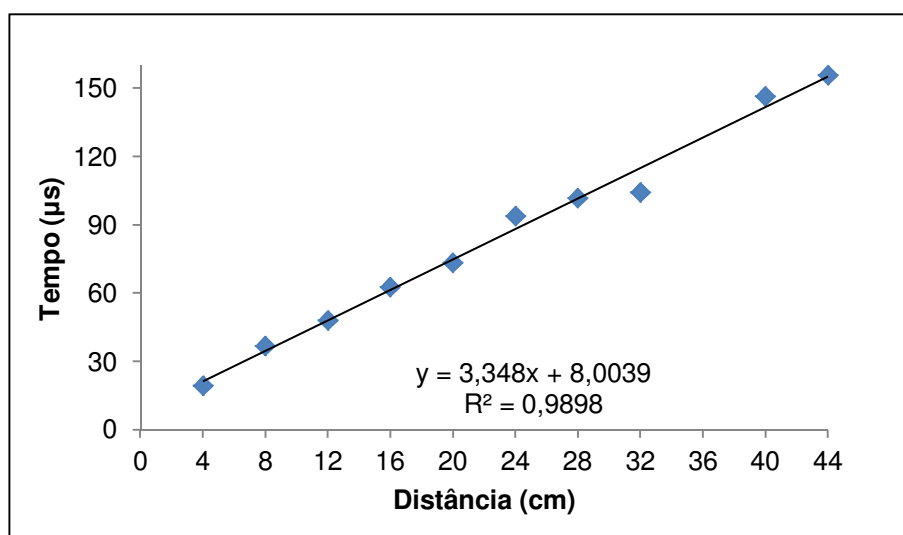


Figura 3.3. Gráfico de tempo em função da distância entre os transdutores pelo método indirecto, sentido indirecto.

Uma vez que o estudo da propagação das ondas ultra-sónicas em ligas de cobre se encontra pouco desenvolvido, seria interessante fazer estudos em laboratório em que se criasse provetes de ensaio, como um conjunto de provetes com ligeiras variações de composição da liga e um outro conjunto de provetes pequenas variações da espessura dos provetes. Só desta forma conseguir-se-ia determinar a espessura da escultura em questão usando os ultra-sons, por determinação com base em comparações de valores. Uma outra forma de determinar a espessura da obra, sem a mover ou danificar, seria através da radiografia digital, como referido anteriormente.

3.3. μ ED-XRF

As análises de μ ED-XRF efectuadas na amostra com substrato metálico foram efectuadas antes de esta ter sido montada na resina. Como se pode observar na Figura 3.3 que representa o espectro das intensidades em função das energias, pode-se ver que o elemento maioritário é o cobre, mas que este também apresenta emissões de radiação característica para o estanho e para o zinco.

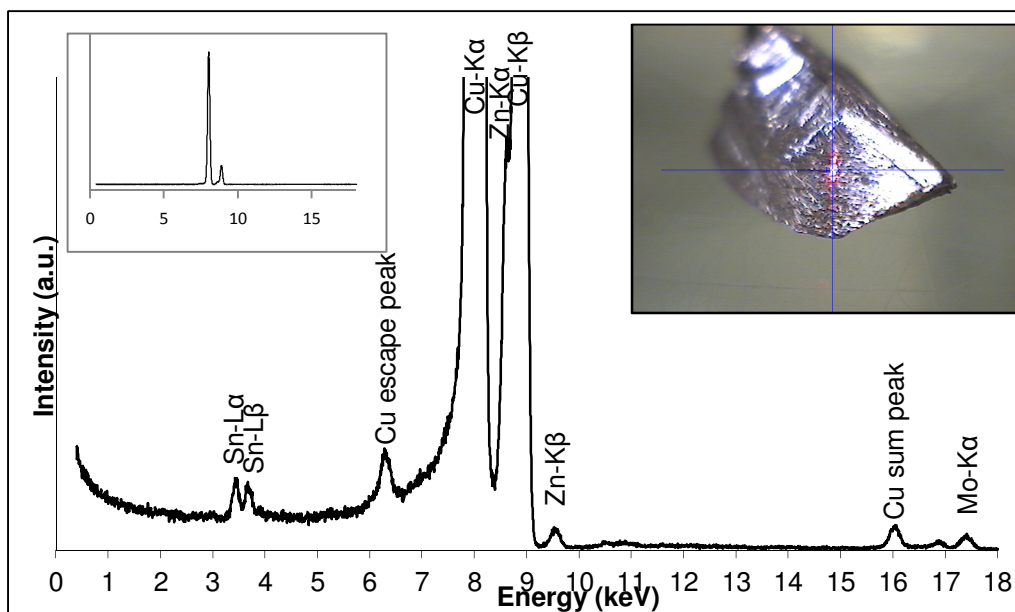


Figura 3.4. Espectro de μ ED-XRF da amostra com substrato metálico.

Ao contrário do que seria de esperar, a amostra recolhida não apresenta vestígios detectáveis de chumbo. O chumbo é, por vezes, adicionado à liga metálica para se poder baixar a sua temperatura *liquidus* e torná-la mais fluida, melhorando a qualidade de detalhes dos objectos vazados. Mas, por se tratar de um elemento pesado, com pouca miscibilidade no cobre, pode ocorrer durante a solidificação uma significativa segregação gravítica, que resulta num enriquecimento do fundo das peças vazadas em glóbulos muito ricos nesse elemento. Desta forma, avaliando a concentração e disposição do chumbo é possível esclarecer em que posição a escultura, ou partes desta, foi vazada. Uma vez que esse elemento não foi detectável por XRF, esse estudo foi inviabilizado.

Nas restantes análises por μ ED-XRF realizadas nas amostras de superfície, sendo os resultados apresentados no Anexo A.3, estas apresentaram sempre cobre, ferro e cálcio, e na maioria das amostras também apresentam zinco, estanho, cloro, enxofre e potássio. Algumas, mas poucas amostras apresentaram elementos como o alumínio, o bário, o silício, o crómio, o estrôncio, o fósforo, o chumbo ou o arsénio.

Á partida, a presença de ferro é possível de se explicar pela eventual existência de uma estrutura de ferro forjado no interior da escultura, cuja presença poderá ser confirmada inclinando a escultura e observando o seu interior, ou através de radiografia digital.

O cloro, o cálcio e o enxofre são elementos comuns nas atmosferas urbanas, como é o caso da cidade de Lisboa, devido ao intenso tráfego, poluição existentes e localização geográfica junto a um estuário. O zinco e o estanho fazem parte da liga, como é apresentado na análise de μ ED-XRF efectuada na zona metálica. No entanto, os restantes elementos são de mais difícil justificação, exceptuado o alumínio e o silício, incluindo em parte o ferro, que poderão ser constituintes de partículas de areia transportadas pela atmosfera ou aerossóis.

3.4. XRD

A análise de XRD realizada nas amostras de superfície permitiu identificar 10 estruturas cristalinas diferentes, como apresentado na Tabela 3.2 na página seguinte. Algumas delas já eram esperadas por se tratarem de produtos de corrosão típicos de esculturas de bronze de exterior e identificadas em estudos anteriores semelhantes [19], tal como os cloretos de cobre (atacamite $[\text{Cu}_2^{+2}\text{Cl}(\text{OH})_3]$) e sulfatos de cobre (antlerite $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ e bronchantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$).

A observação de sulfato de cálcio (gesso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) e Weddellite $[\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}]$ permite explicar, não só o surgimento de cálcio das análises de XRF, como pode ser devida à reacção de aerossóis com cálcio transportados pelo ar e depositados sobre a superfície, sem a interferência alguma por parte dos elementos metálicos constituintes da escultura onde se depositaram. Do mesmo modo, a observação de aluminosilicatos $[\text{Na}_5\text{HAl}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e de quartzo $[\alpha\text{-SiO}_2]$, podem referir-se a partículas de areia, incorporadas com o tempo na superfície da escultura.

Embora a parafina tenha uma estrutura mais amorfa, foi possível identificar este composto na maioria das amostras, o que seria de esperar tendo em conta que num dos três relatórios das anteriores intervenções realizadas e documentadas foi aplicado um revestimento final de cera.

A identificação de nitratos de cobre (rouaite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)]$ e gerhardtite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$) foi uma completa novidade neste estudo, no entanto de fácil resolução. A observação destes compostos é explicado pelo facto da escultura se encontrar num jardim e rodeada de plantas. a sua formação foi prontamente atribuída à contaminação da escultura por adubos ou fertilizantes, pois a sua composição inclui, normalmente azoto, bem como, potássio e fósforo.

Assim, procurou-se esclarecer com os jardineiros responsáveis pela manutenção do jardim os procedimentos usados no que respeita ao uso de adubos e fertilizantes (conversa descrita no Anexo A.4). Com esta entrevista, conclui-se que estes usavam adubos com NPK, uma vez por ano, nos arbustos de azália (estes encontram-se logo atrás da escultura), assim como insecticidas e fungicidas na zona central do jardim, a cada 4 ou 6 meses.

Foi possível obter uma amostra do adubo usado e a sua ficha informativa (apresentada no Anexo A.5), que nos indicou que o adubo usado contém, para 16 partes de azoto, 8 de potássio, 16 de fósforo, 5 de magnésio e 0,5 de ferro. Assim sendo a observação de ferro nas análises de XRF, poderá ser explicada, em parte, também pela contaminação do adubo,

embora não se possa excluir a existência de uma estrutura de ferro no interior da escultura, como uma outra fonte de contaminação de Fe.

Tabela 3.2. Fases cristalinas identificadas nas várias amostras de superfície com a XRD

Identificação da amostra		Fases identificadas
Nr.	Local	
R1	Verde-claro na perda esquerda	Rouaite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)]$ e Gerhardtite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$, Atacamite $[\text{Cu}_2^{+2}\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e Quartzo fase-α $[\text{SiO}_2]$
R2	Verde-claro no pé esquerdo	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Antlerite $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ e Aluminosilicato $[\text{Na}_5\text{HAl}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}]$
R3	Verde-claro na mão direita	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite e Calcite $[\text{Ca}(\text{CO}_3)]$
R4a	Verde médio na prega direita	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite e Aluminosilicato
R5	Verde médio na manga esquerda	Rouaite, e Gerhardtite, Antlerite, Calcite e Bronchantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$
R6	Verde muito claro na mão esquerda	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Cera $[(\text{CH}_2)_x]$
R7	Mancha escura à frente	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Bronchantite, Cera
R8	Verde-claro na manga esquerda	Rouaite e Gerhardtite, Cera
R9	Dejecto animal branco mais recente nas costas	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Antlerite, Bronchantite, Cera, Gesso $[\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
R10	Dejecto animal branco	Nada identificado
R11	Verde-claro perto dos pés atrás	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Cera
R12	Verde olivina parte de trás	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Antlerite, Bronchantite, Cera
R13	Verde-escuro no topo das cordas	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Bronchantite, Cera, Gesso
R14	Dejecto animal mais antigo na cabeça	Rouaite e Gerhardtite, Atacamite, Bronchantite, Cera, Gesso, Weddellite $[\text{C}_2\text{CaO}_4\cdot 25\text{H}_2\text{O}]$
R15	Crosta negra na orelha direita	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Atacamite, Bronchantite, Cera, Gesso
R16	Verde-claro na cabeça	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Cera
R17	Verde-escuro na cabeça	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Calcite, Cera
R18	Crosta negra no pescoço	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Calcite, Cera
R19	Verde-escuro na cabeça	Rouaite e Gerhardtite, Antlerite, Bronchantite, Cera

Durante a entrevista aos jardineiros foi também possível visionar o sistema de rega em funcionamento. Constatou-se que uma parte dos expressores de rega molham a escultura até meia altura, como se tenta exemplificar na Figura 3.4, e que alguns fluxos de água, antes de chegar à escultura, atravessam o arbusto de azálias, agravando a corrosão da escultura nas regiões inferiores.. O microambiente criado por estas condições em redor da escultura, nomeadamente a libertação de vapores com elevada concentração de nitratos provenientes dos adubos, pode explicar o seu modo de degradação. Sendo estas condições mais acentuadas nas regiões da escultura mais próximas do solo, a formação de nitratos de cobre será aí mais evidente.

Por outro lado, a presença de nitratos nas regiões mais altas da escultura pode ser explicada, em parte, também pela contaminação de dejectos animal, em particular de aves, normalmente ricos em nitratos. Desta forma, os dejectos, possibilitando a interacção com a peça contribuem também para a formação de nitratos de cobre.



Figura 3.5. Identificação das zonas molhadas pelo sistema de rega.

Para uma aferição de qual dos efeitos é o mais significativo, seria interessante realizarem-se estudos comparativos da acção do adubo, , com o efeito dos dejectos animal, sobre provetes em bronze. No entanto, sabe-se que, comparativamente a outras esculturas de exterior analisadas pelo grupo de metais do DCR-FCT-UNL na região de Lisboa, a concentração de nitratos de cobre nesta escultura é muito superior à média observada.

3.5. FTIR

As análises de FTIR só foram realizadas nas primeiras cinco amostras de superfície e na superfície da amostra com substrato metálico. De uma forma geral, o FTIR identificou não só a cera, tal como nas análises de XRD, identificada pelos picos referentes à vibração C–H dos hidrocarbonatos saturados, situado pouco antes dos 3000 cm^{-1} , as ligações $-\text{CH}_3$ e

deformações de C–H são identificadas por volta dos 1420 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} e por fim o pico aos 800 cm^{-1} referente à vibração $-\text{CH}_2-$. A análise de FTIR também identificou compostos com grupo funcional de nitrato (NO_3) na região dos 1047 cm^{-1} , como ilustrado na Figura 3.5. A região entre os $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ é a região típica das vibrações OH.

O FTIR também indicou a presença de um filme acrílico identificado pelos picos vibracionais de C–H na região dos 2930 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{O}$ aos 1732 cm^{-1} e a ligação C–O aos 1160 cm^{-1} , como se pode ver na Figura 3.6.

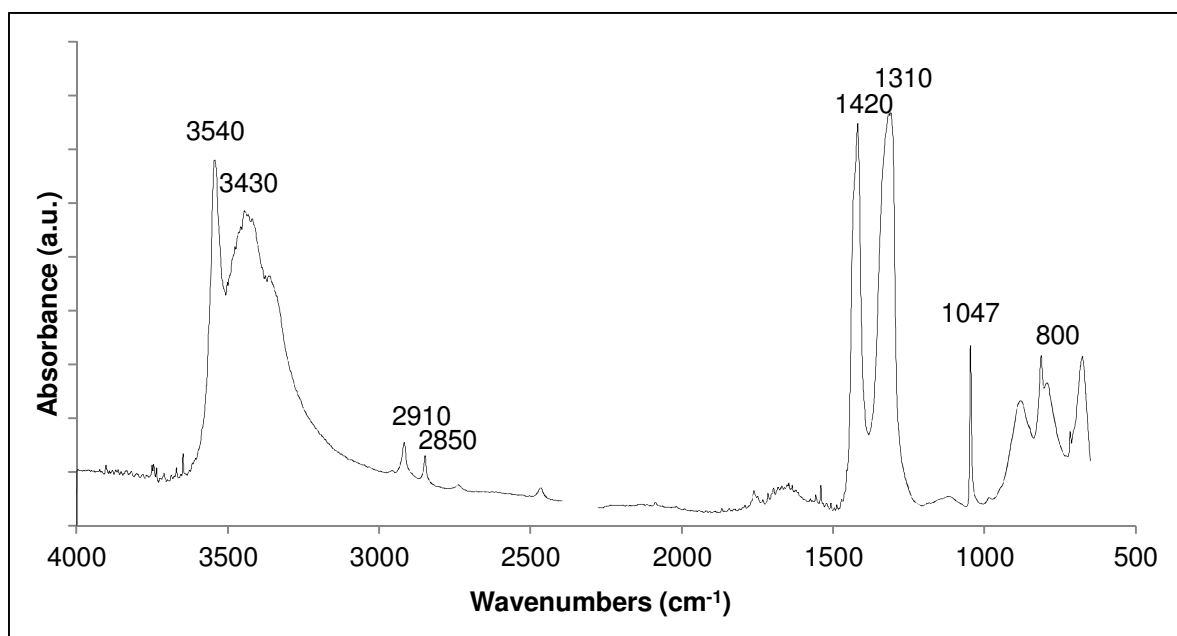


Figura 3.6. Espectro de FTIR da amostra R1 onde aparece a cera parafina e surge o grupo nitrato, comum às restantes amostras

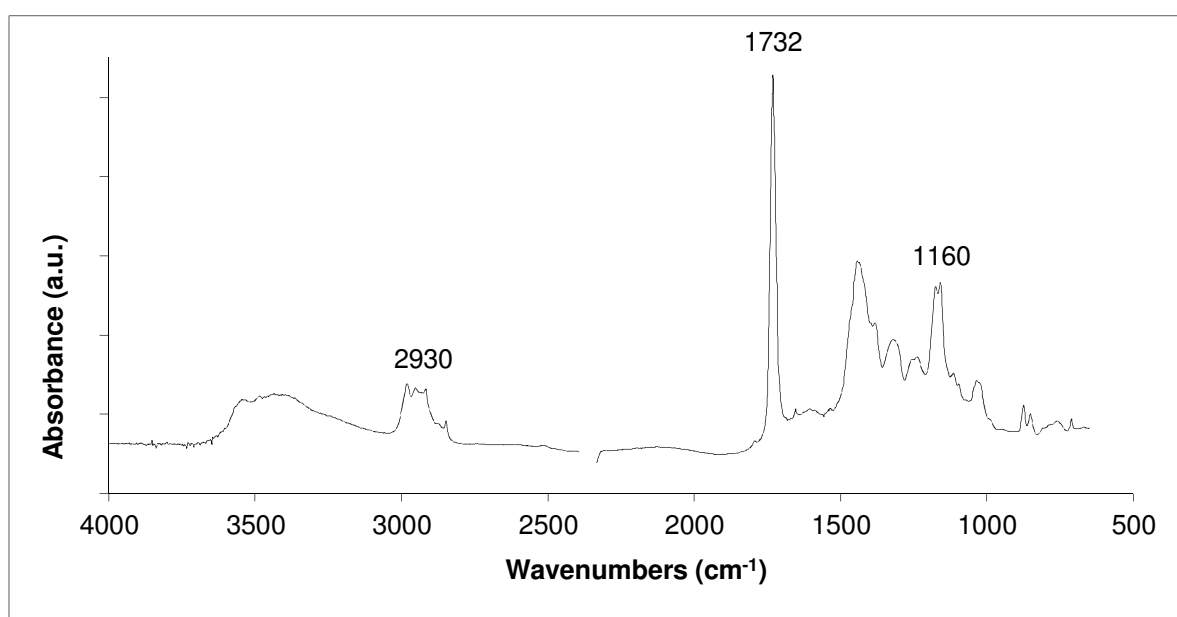


Figura 3.7. Espectro de FTIR da amostra R5 onde se detectou a presença de acrílico

Desta forma, é confirmada a existência de compostos à base de nitratos e de cera. O surgimento de acrílico pode ser explicado como resultado de um filme protector aplicado numa das intervenções anteriores, não se sabendo ao certo em qual das intervenções o foi.

Nas análises efectuadas na amostra com substrato metálico, foi identificado uma banda aos 2100 cm^{-1} , correspondente ao grupo funcional ciano ($[(\text{CN})_3]^{2-}$), como se pode constatar na Figura 3.7, para além dos já referidos picos que identificam a cera e as ligações OH.

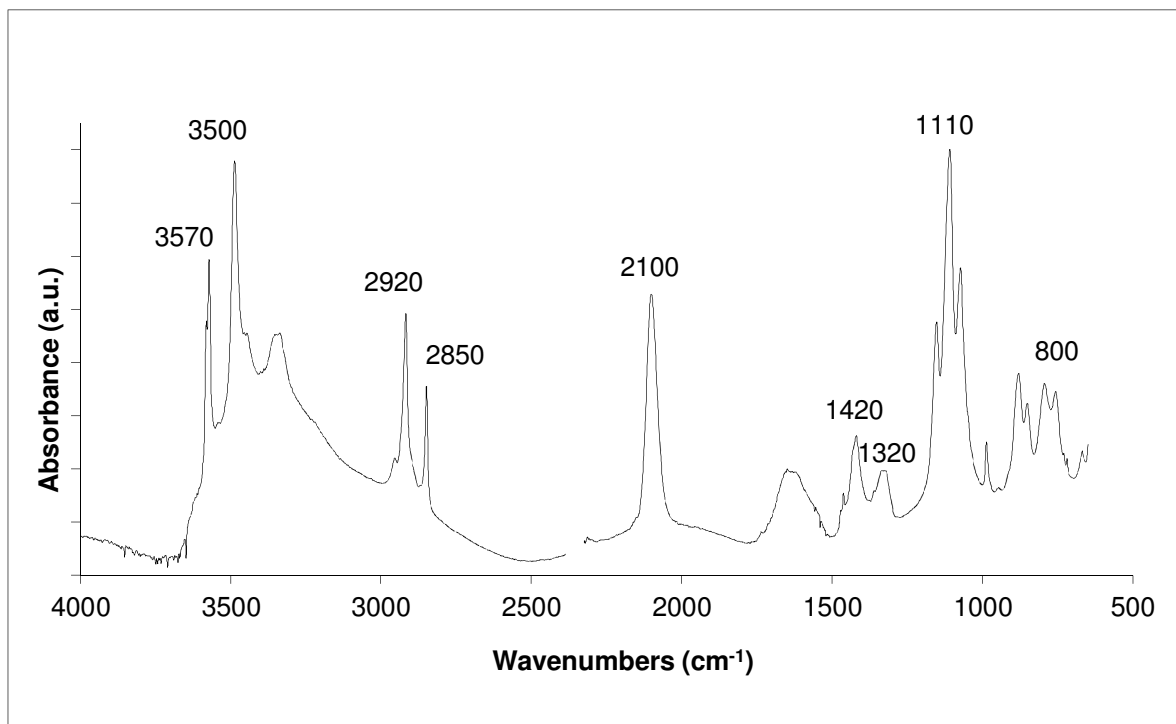


Figura 3.8. Gráfico de FTIR na camada de corrosão presente na amostra de substrato metálico.

A indicação deste grupo funcional, não ocorrendo outras explicações, leva a acreditar que se possa tratar da pátina original realizada a pedido do artista. Um forte indicador desta possibilidade é o facto de a amostra ter sido recolhida numa zona mais protegida, tanto das escorrências de água, como das correntes de ar.

Para a confirmação desta hipótese e tendo em conta a referência bibliográfica que nos indica a possibilidade do fotógrafo Jean Limet ter patinado algumas das esculturas de Rodin, recorrendo, por vezes aos produtos de fotografia [21], será necessário recolher informação sobre que tipos de produtos eram usados na fotografia por volta de 1913, tendo em atenção se algum poderá ter sido a fonte do grupo ciano aqui identificado.

3.6. Raman

Tal como nas análises de FTIR, as análises de Raman também só foram efectuadas em algumas amostras. Foi, possível através dessas análises confirmar a existência de antlerite, rouaite, parafina e acrílico, resultados que já foram observados e discutidos nas análises anteriores. Os picos que confirmam estes compostos são apresentados na Tabela 3.3.

Nas análises de Raman realizadas na camada de corrosão da amostra com substrato metálico, foi também possível identificar o pico vibracional referente ao $(\text{CN})_2^-$, como se pode observar na Figura 3.8, confirmando assim a existência de grupos ciano, tal como já observado por FTIR.

Como os resultados eram relativamente semelhantes aos observados nas outras técnicas optou-se por não prolongar este tipo de análises às outras amostras.

Tabela 3.3. Picos existentes nas análises de Raman que confirmam a existência dos compostos referidos.

Composto	Picos importantes
Antlerite	415 m; 480 w; 989 s; 1073 w; 1170 w; 3486 m; 3580 m
Rouaite	160 m; 710 w; 1049 s; 1320 m; 3542w
Cera parafina	1294 w; 1349 m; 2845 m; 2882 s
Acrílico	482 m; 2430 w; 2993 s

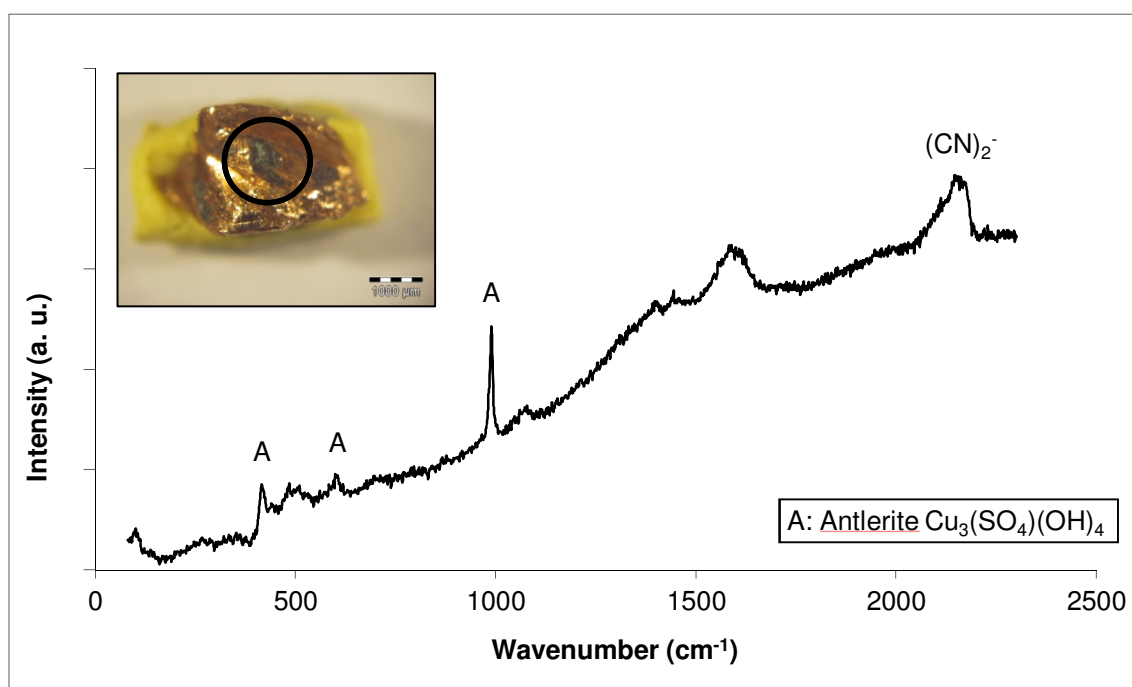


Figura 3.9. Espectro de Raman da amostra com substrato metálico onde surge o grupo ciano

3.7. SEM-EDS

As observações por SEM-EDS foram efectuadas em dois momentos distintos, um antes da amostra ser montada em resina focando a superfície corroída e outro após a montagem e polimento da amostra em resina, permitindo a leitura estratigráfica entre a superfície corroída e o substrato metálico. Após a amostra montada foi também possível realizar uma semi-quantificação da composição elementar da liga metálica adjacente.

Nas análises efectuadas antes da amostra ser montada na resina, foi possível verificar, através de um mapeamento por raios X que a camada de corrosão é composta essencialmente por oxigénio e enxofre, para além de cobre e estanho, tal como se verifica na seguinte Figura 3.9.

É também possível de observar uma faixa mais rica em cloro próxima da interface entre a camada de corrosão e o metal.

As análises sobre a amostra, tal como retirada da escultura, devido à sua enorme irregularidade (superfície não plana) não permitiram uma interpretação clara quanto ao modo como se distribuem os elementos neles detectados.

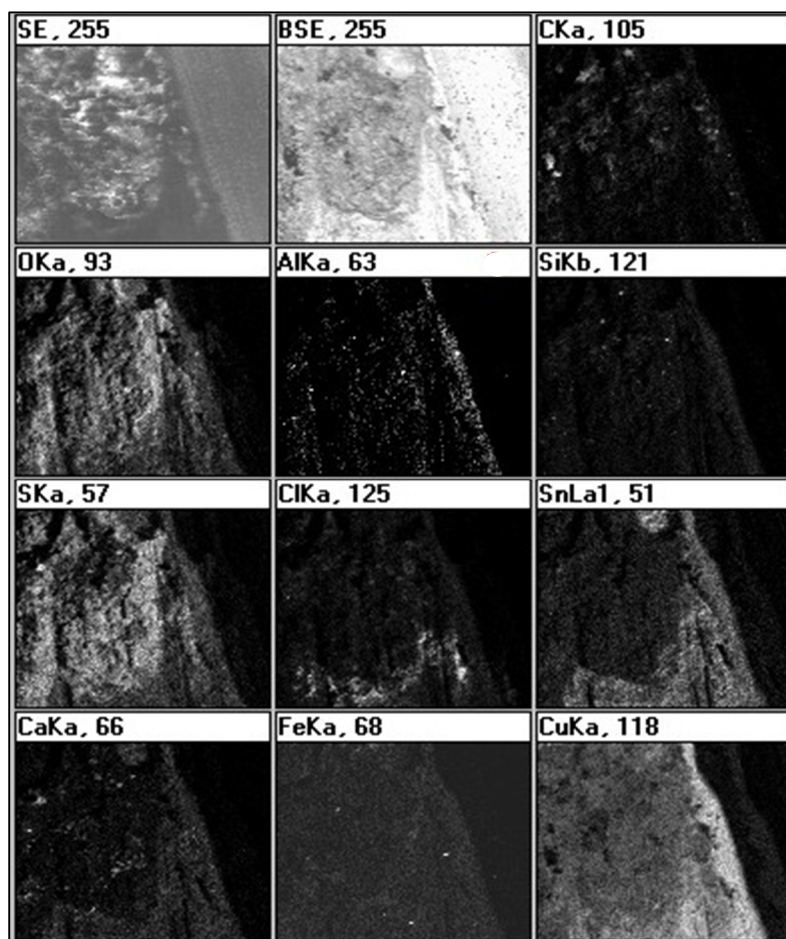


Figura 3.10. Mapeamento dos elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício, enxofre, cloro, estanho, cálcio, ferro e cobre na amostra A1 tal como retirada da escultura.

Nas análises posteriores, após a montagem e polimento da amostra em resina, foi possível identificar claramente a região alterada do substrato metálico. No substrato metálico, observa-se variações composicionais que são explicadas pela existência de zonamento. O zonamento resulta da solidificação de uma liga, os grãos primários durante o seu crescimento irão desenvolvendo uma composição diferente da inicial, neste caso, tratando-se de um bronze, serão cada vez mais ricos em Sn, ou seja, a periferia desses grãos irá apresentar maiores teores em Sn. Esta observação remete-nos para o facto de se tratar de uma liga metálica vazada, cuja estrutura de vazamento não foi destruída por qualquer processamento termomecânico mais intenso.

Através do mapeamento de elementos, apresentado na seguinte Figura 3.10, é possível verificar que a camada de corrosão mais exterior é composta essencialmente por enxofre, para além de oxigénio e cobre, possuindo algumas zonas mais ricas em cloro. É possível também verificar que a região inferior da camada alterada é mais rica em estanho. Este enriquecimento é explicado pelo processo de corrosão conduzir a uma descuprificação gradual da liga, isto é, sendo os produtos de corrosão do cobre, muito mais solúveis que os produtos de corrosão do estanho, estes serão preferencialmente lixiviados. O limite superior dessa zona enriquecida em estanho é considerado como coincidente com a superfície original da liga metálica.

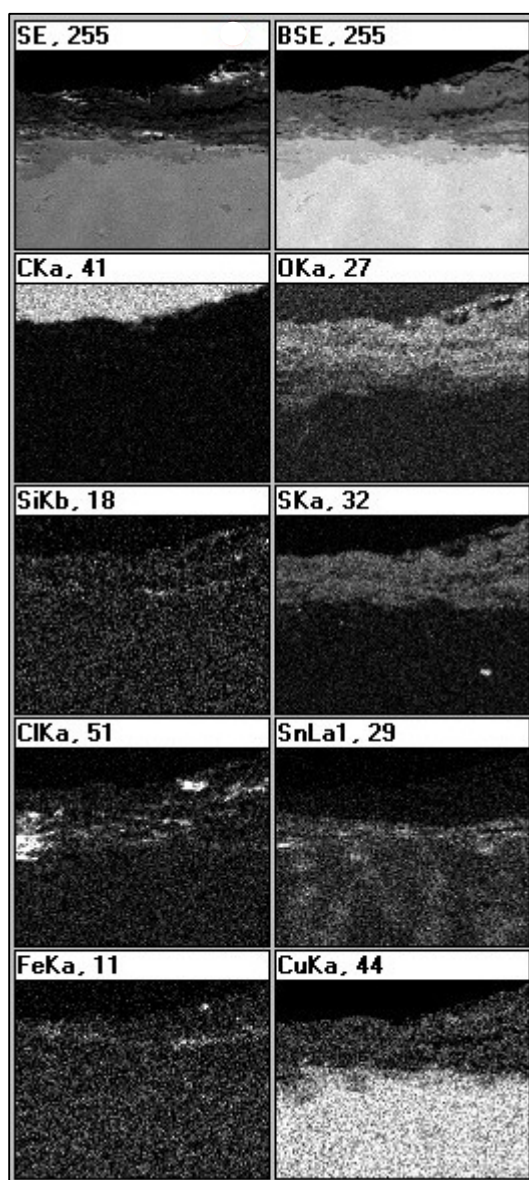


Figura 3.11. Mapeamento dos elementos carbono, oxigénio, silício, enxofre, cloro, estanho, ferro e cobre na amostra A1 depois de polida, mostrando a estratigrafia da camada de corrosão.

É possível também identificar uma fina camada de ferro ligeiramente acima da superfície original, que quase se poderia afirmar como pertencendo a uma pátina inicial, não fosse o facto de esta estar ligeiramente deslocada da superfície original. No entanto, a corrosão dos bronzes, resultando na lixiviação do cobre, pode conduzir a deslocações de revestimentos ou camadas de oxidação mais antigas. Deste modo, não se pode excluir a hipótese desse ferro pertencer a uma pátina inicial em destacamento.

Para se realizar a semi-quantificação da liga metálica, escolheu-se uma zona em que não aparentasse qualquer contribuição da camada de corrosão presente na amostra. Na área seleccionada foi possível verificar o desenvolvimento de uma complexa rede dendrítica, zonada, típica das ligas vazadas, como se pode verificar na seguinte Figura 3.11. Observações a maiores ampliações permitiram confirmar que as regiões mais negras se tratavam de vazios, alguns destes, dada a sua geometria esférica, atribuem-se a porosidades gasosas e os mais irregulares a porosidades interdendríticas devidas à contracção volúmica que ocorre durante a solidificação. Estes defeitos físicos são característicos de estruturas vazadas, ou seja, de estruturas que após vazamento não foram trabalhadas mecanicamente, pois uma acção mecânica mais intensa iria selar esses vazios.

Com o auxílio do detector de EDS acoplado ao SEM, foi possível ver que as zonas cinza mais escuras são as mais ricas em cobre, as zonas cinza claro relativamente mais ricas em estanho e os pequenos pontos brancos são glóbulos ricos em chumbo. Desta forma foi confirmada a existência de chumbo como constituinte da liga metálica, não detectáveis pelas outras técnicas de análises utilizadas. A não detecção pelas outras técnicas explica-se pelas pequenas quantidades de Pb presentes na liga, sendo detectáveis por SEM-EDS devido à sua concentração em minúsculos glóbulos, visíveis nas imagens obtidas por electrões retrodifundidos, e que permitiram análises pontuais (microanálises) em locais bem definidos.

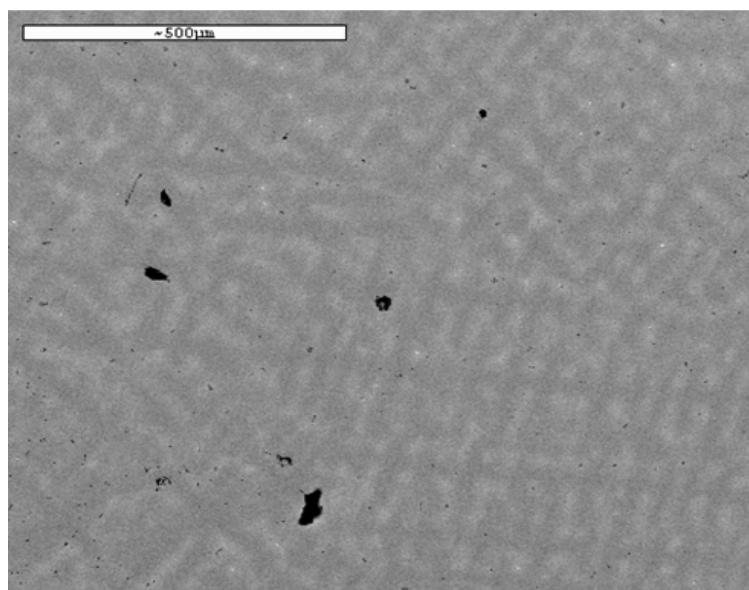


Figura 3.12. Área da amostra metálica onde se realizou a semi-quantificação da liga.

Para a semi-quantificação da liga apenas foram considerados os elementos de cobre, estanho e zinco. Não foi possível incluir o Pb nesta análise pois o seu teor médio encontrava-se abaixo do limite de detecção do equipamento. Os resultados desta análise são apresentados na seguinte Tabela 3.4 e comparados com os resultados do estudo realizado por Marcus Young [22] referentes à composição da liga das esculturas realizadas por Alexis Rudier.

Tabela 3.4. Resultados da semi-quantificação da liga metálica em estudo e comparação com estudo publicado por Young, ML (2009) [21].

Elemento	Wt %	Wt % [21]
Cu	92,37	95,0 – 95,5
Zn	1,95	3,0 – 4,0
Sn	5,67	0,74 – 1,42
Pb	-	0,02 – 0,1

Estes resultados, embora próximos dos apresentados pelo estudo de Marcus Young, não são coincidentes, tal pode ser explicada pela menor qualidade da amostragem ou pela menor precisão das análises por SEM-EDS, comparativamente às de Marcus Young onde as análises são realizadas por ICP, com limites de detecção e precisão muito superiores, na ordem dos ppb.

3.8. Metalografia e Microscopia Óptica

Com as observações por microscopia óptica foi possível confirmar que se tratava de uma liga vazada, e que foi lentamente arrefecida (apresenta um tamanho grão relativamente grosseiro). Esses grãos são constituídos por uma complexa rede de dendrites, esta é evidenciada pelo zonamento desenvolvido durante a sua formação, tal como explicado anteriormente nas observações por SEM-EDS. As diferentes orientações do crescimento dendrítico resultaram em grãos com orientações cristalográficas diferentes, o que permitiu após ataque químico numa diferenciação dos grãos por tonalidades, tal como se pode verificar nas Figuras 3.12 e 3.13.



Figura 3.13. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 5x.

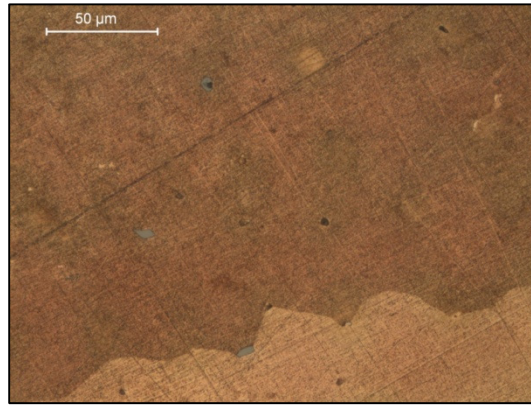


Figura 3.14. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 50x.

A Figura 3.14 compara a mesma imagem de OM, com e sem tratamento de imagem, pondo em evidência os diferentes grãos desenvolvidos durante a solidificação do metal. As incrustações a cinzento, como as apresentadas na Figura 3.13, são atribuídas a inclusões de sulfuretos de cobre (não analisadas no SEM-EDS), sendo os glóbulos de chumbo confundidos, numa superfície contrastada, com as microporosidades.

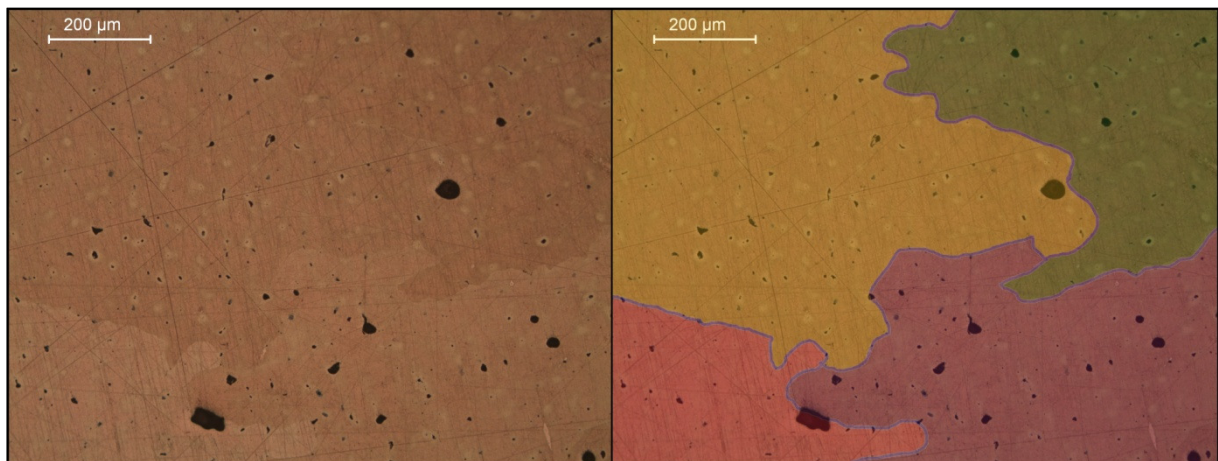


Figura 3.15. Amostra com substrato metálico após o contraste químico. Campo claro. 10x. Comparação e indicação dos diferentes grãos de desenvolvidos durante o arrefecimento.

4. Conclusões

Como resultados principais deste estudo, encontramos o facto de os principais produtos de corrosão identificados serem cloretos de cobre, como a atacamite, sulfatos de cobre como a antlerite e a bronchantite, e nitratos de cobre, como a rouaite e a gerhardtite. Estes últimos desenvolvidos devido à utilização de adubos NKP no jardim onde se encontra situada a obra de arte e, em parte, também devida à presença de dejecto animal sobre a sua superfície. Também se pôde verificar a existência de duas camadas protectoras, uma composta por cera parafina e outra, em menor quantidade, composta por um filme acrílico.

A camada de corrosão apresentada na amostra com substrato metálico revelou também a existência de compostos à base de cianetos, levando a considerar a hipótese de ser tratar da pátina original pretendida pelo artista. Por fim, constatou-se que se trata de uma escultura de bronze criada segundo o método de trabalho da fundição de Alexis Rudier, pois apresenta uma composição de liga semelhante à composição típica dessa fundição, vazada em moldes de areia.

No entanto, são ainda necessárias análises complementares para confirmar os resultados obtidos, tais como a realização da radiografia digital para se saber se existe alguma estrutura de interna e avaliar a espessura da escultura. Também seria interessante realizar estudos com o adubo fornecido pelos jardineiros da Gulbenkian, com o objectivo de perceber como este reage com a liga metálica apresentada no objecto em estudo.

Um outro estudo que ainda se poderá desenvolver com este trabalho, refere-se à identificação da pátina original, comparando os resultados com testes realizados em laboratório onde se produziriam pátinas em bronze usando reagentes habitualmente usados para a fotografia, sendo assim possível estabelecer uma ligação às referências bibliográficas alusivas ao fotógrafo Jean Limet. Para já, foi identificada uma fina camada rica em ferro, destacada da superfície original, que interessa averiguar qual a sua proveniência.

A realização da radiografia digital só não foi possível de realizar no decorrer deste estudo devido à incompatibilidade de agenda entre as várias entidades que seriam envolvidas para a sua realização.

5. Bibliografia

- [1] World Encyclopedia 2005, 'Calais', <http://www.encyclopedia.com/topic/Calais.aspx#2> (acesso a 01 de Agosto de 2011).
- [2] Figueiredo, M.R., Catálogo de Escultura Europeia: a escultura francesa, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1992) Vol. I 218-227.
- [3] Davis, P.K., Besieged: an encyclopedia of great sieges from ancient times to the present, ABC-CLIO, Santa Barbara (2001) 71-74.
- [4] Benedeck, N.S., Auguste Rodin: the Burghers of Calais: a resource for educators, The Metropolitan Museum Art, New York (2000) 14-15.
- [5] Figueiredo, M.R., Museu Calouste Gulbenkian: escultura europeia, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1998) 60.
- [6] Fundação Calouste Gulbenkian, 'Fundação / O Fundador - O Coleccionador', <http://www.gulbenkian.pt/section2artId9langId1.html>, (acesso a 20 Novembro de 2011).
- [7] Brunoro, G., Frignani, A., Colledan, A., Chiavari, C., 'Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion', Corrosion Science 45 (2003) 2219-2231.
- [8] Rahmouni, K., Takenouti, H., Hajjaji, N., Shiri, A., Robbiola, L., 'Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives', Electrochimica Acta 54 (2009) 5206-5215.
- [9] Muresan, L., Varvara, S., Stupnišek-Lisac, E., Otmačić, H., Marušić, K., Horvat-Kurbegović, S., Robbiola, L., Rahmouni, K., Takenouti, H., 'Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances', Electrochimica Acta 52 (2007) 7770-7779.
- [10] Brunoro, G., Laguzzi, G., Luvid, L., Chiavari, C., 'Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt-% tin bronze', British Corrosion Journal 36 (2001) 227-232.
- [11] Chiavari, C., Colledan, A., Frignani, A., Brunoro, G., 'Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic casting', Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 252-259.
- [12] Morselli, L., Bernardi, E., Chiavari, C., Brunoro, G., 'Corrosion of 85-5-5-5 bronze in natural and synthetic acid rain', Applied Physics A 79 (2004) 363-367.
- [13] Bernardi, E., Chiavari, C., Martini, C., Morselli, L., 'The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: an evaluation of the dissolution rate of the alloying elements', Applied Physics A 92 (2008) 83-89.
- [14] Bernardi, E., Chiavari, C., Lenza, B., Martini, C., Morselli, L., Ospitali, F., Robbiola, L., 'The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain', Corrosion Science 51 (2009) 159-170.
- [15] Chiavari, C., Bernardi, E., Martini, C., Passarini, F., Ospitali, F., Robbiola, L., 'The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the action of stagnant rain water', Corrosion Science 52 (2010) 3002-3010.
- [16] Chiavari, C., Rahmouni, K., Takenouti, H., Joiret, S., Vermaut, P., Robbiola, L., 'Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments', Electrochimica Acta 52 (2007) 7760-7769.
- [17] Robbiola, L., Rahmouni, K., Chiavari, C., Martini, C., Prandstraller, D., Texier, A., Takenouti, H., Vermaut, P., 'New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments', Applied Physics A 92 (2008) 161-169.

- [18] Robbiola, L., Portier, R., 'A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system', *Journal of Cultural Heritage* 7 (2006) 1-12.
- [19] Selwyn, L.S., Binnie, N.E., Poitras, J., Laver, M.E., Downham, D.A., 'Outdoor bronze statues: analysis of metal and surface samples', *Studies in Conservation* 41 (1996) 205-228.
- [20] Robbiola, L., Hurtel, L.P., 'Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air: caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin', *Mémoires et études scientifiques de la revue de metallurgie* 88(12) (1991) 809-823.
- [21] Normand-Romain, A., *Rodin et le bronze: catalogue des œuvres conservées au Musée Rodin*. 2 tomes, Musée Rodin: Réunion des Musées nationaux, Paris (2007) 31.
- [22] Young, M.L., Schnepf, S., Casadio, F., Lins, A., Meighan, M., Lambert, J.B., Dunand, D.C., 'Matisse to Picasso: a compositional study of modern bronze sculptures', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395(1) (2009) 171-184.
- [23] Mendonça, B.V., *Estudo do desempenho das argamassas hidráulicas: influências do ligante*, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (2007) 34.
- [24] Galvão, J.M.P., *Técnicas de ensaio in-situ para avaliação do comportamento mecânico de rebocos em fachadas: esclerómetro e ultra-sons*, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (2009) 40.
- [25] Flores-Colen, I., *Metodologia de Avaliação do desempenho em serviço de fachadas rebocadas na óptica da manutenção preditiva*, Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (2009) 487.
- [26] Kusakin, N.A., Leonov, I.G., Seregin, E.I., 'Thickness standards for calibration of ultrasonic: thickness gauges', *Izmeritel'naya Tekhnika* 2 (1978) 30-31 [translate for english].
- [27] Fei, D., Rebinsky, D.A., 'A rapid ultrasonic method for nondestructive thickness mapping of bronze liner in steel-backed bearing sleeves', *AIP Conference Proceedings* 700(1) (2004) 992-999.
- [28] CEN, *Testing concrete part 4: determinations of ultrasonic pulse velocity*, EN 12504-4, Comité Européen de Normalisation, Brussels (2004).
- [29] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 'Atomic X-ray spectrometry', in *Principles of instrumental analysis*, 6th edition, D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Brooks/Cole, Belmont (2007) 303-328.
- [30] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 'An introduction to infrared spectrometry', in *Principles of instrumental analysis*, 6th edition, D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Brooks/Cole, Belmont (2007) 430-454.
- [31] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 'Raman spectroscopy', in *Principles of instrumental analysis*, 6th edition, D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Brooks/Cole, Belmont (2007) 481-495.
- [32] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 'Surface characterization by spectroscopy and microscopy', in *Principles of instrumental analysis*, 6th edition, D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Brooks/Cole, Belmont (2007) 589-623.

- [33] Sá, C.P.M., Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento - SEM e microanálise por raios X - EPMA: EDS/WDS, CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto, Porto (2002).

ANEXOS

A.1. Tabela de resultados do estudo do CCI

Tabela A.1. The names, formulae, occurrences and PDF (Powder Diffraction File) numbers for the 94 crystalline compounds identified in the surface samples

Name	Formula	Occurrences	PDF Nº
Aluminium	Al	1	4-0787
Aluminium oxide	Al ₂ O ₃	1	21-0010
Aluminium phosphate	Al(PO ₃) ₃	1	13-0264
Ammonium copper sulfate hydrate	Cu(NH ₄ SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	1	14-0548
Ammonium iron sulphate	(NH ₄) ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	1	18-0105
Ammonium iron sulphate	(NH ₄) ₃ Fe(SO ₄) ₃	1	3-0043
Ammonium sulfate (mascagnite)	(NH ₄) ₂ SO ₄	1	8-0077
Ammonium sulphate	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	1	33-0080
Barium sulfate (barite)	BaSO ₄	7	241035
Calcium aluminium silicate (anorthite)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1	41-1486
Calcium carbonate	CaCO ₃	7	29-0305
Calcium carbonate (calcite)	CaCO ₃	14	24-0027, 5-0586
Calcium chloride hydrate	CaCl ₂ ·4H ₂ O	1	25-1035
Calcium copper sulfate hydroxide hydrate (devilline)	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	1	22-0231
Calcium iron magnesium carbonate (ankerite)	Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂	1	41-0586
Calcium iron silicate hydroxide (babingtonite)	Ca ₂ Fe ₂ Si ₅ O ₁₄ (OH)	1	14-0321
Calcium oxalate hydrate (weddelite)	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	1	17-0547
Calcium sulfate hydrate (gypsum)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	33	36-0432, 21-0816, 33-0311
Carbon (graphite)	C	1	26-1076
Chromium oxide	Cr ₂ O ₅	1	7-0247
Copper	Cu	10	4-0836
Copper aluminium phosphate hydroxide hydrate (zapatalite)	Cu ₃ Al ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₉ ·4H ₂ O	1	25-0261
Copper chloride (nantokite)	CuCl	1	6-0344
Copper chloride hydroxide	Cu(OH)Cl	1	23-1063
Copper chloride hydroxide	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	1	18-0439
Copper chloride hydroxide (atacamite)	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	62	2-0146, 25-0269

Tabela A.1. (continuação)

Name	Formula	Occurrences	PDF Nº
Copper chloride hydroxide (paratacamite)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	20	25-1427, 19-0389
Copper chloride hydroxide hydrate	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3	23-0948
Copper chloride hydroxide hydrate (anthonyite)	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	15-0670
Copper lead oxide chloride hydroxide (chloroxiphite)	$\text{CuPb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$	1	8-0112
Copper oxalate hydrate (moolooite)	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2	21-0297
Copper oxide (cuprite)	Cu_2O	76	5-0667
Copper oxide (tenorite)	CuO	1	41-0254
Copper phosphate hydroxide (libethenite)	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	1	36-0404
Copper sulfate hydroxide	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$	1	37-0526
Copper sulfate hydroxide (antlerite)	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	16	7-0407
Copper chloride hydroxide (paratacamite)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	20	25-1427, 19-0389
Copper chloride hydroxide hydrate	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3	23-0948
Copper sulfate hydroxide (brochantite)	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	83	431458, 13-0398, 3-0282
Copper sulfate hydroxide hydrate	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	35-0951
Copper sulfate hydroxide hydrate	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	41-0007
Copper sulfate hydroxide hydrate (posnjakite)	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	20-0364
Copper sulphide (chalcocite)	Cu_2S	2	33-0490, 9-0328
Copper sulphide (djurleite)	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$	1	34-0660
Copper sulphide (geerite)	Cu_8S_5	7	33-0491
Iron	Fe	1	6-0696
Iron carbonate (siderite)	FeCO_3	1	29-0696
Iron chloride hydrate	$2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	1-0132
Iron magnesium silicate (enstatite-magnesian)	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$	1	31-0634
Iron oxide	FeO	1	6-0711
Iron oxide	Fe_2O_3	2	16-0653
Iron oxide (haematite)	Fe_2O_3	12	33-0664
Iron oxide (maghemite-C)	Fe_2O_3	1	39-1346
Iron oxide (maghemite-Q)	Fe_2O_3	5	25-1402


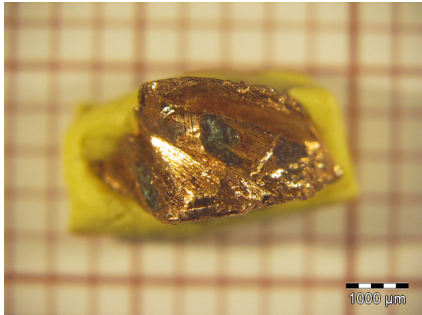


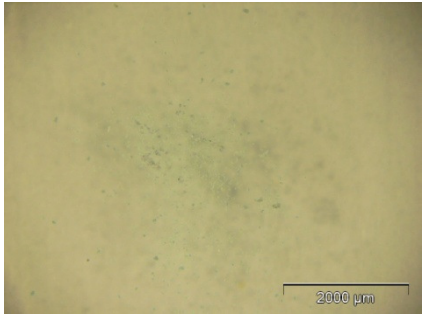


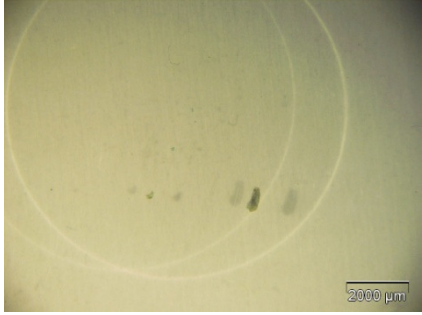


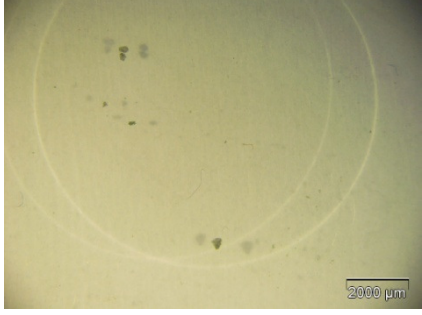
Tabela A.1. (continuação)

Name	Formula	Occurrences	PDF Nº
Iron oxide (magnetite)	Fe_3O_4	2	19-0629
Iron oxide (wuastite)	FeO	1	6-0715
Iron oxide hydroxide	FeOOH	2	26-0792
Iron oxide hydroxide (feroxyhyte)	FeOOH	1	22-0353
Iron oxide hydroxide (goethite)	FeOOH	6	17-0536, 29-0713
Iron oxide hydroxide (lepidocrocite)	FeOOH	2	8-0098
Iron phosphate hydroxide (rockbridgeite)	$\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$	1	220356
Iron silicate (fayalite)	Fe_2SiO_4	1	34-0178
Iron sulfate hydroxide hydrate (butlerite)	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	250409
Iron sulfate hydroxide hydrate (parabutlerite)	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	16-0939
Iron sulphate hydrate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	1-0551
Iron sulphate hydrate (bilinite)	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	1	25-1153
Iron sulphate hydroxide hydrate (amarantite)	$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2	17-0158
Lead (SEM only)	Pb	1	-
Lead carbonate (cerussite)	PbCO_3	3	5-0417
Lead carbonate hydroxide (hydrocerussite)	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	2	13-0131
Lead chromium oxide (crocoite)	PbCrO_4	1	8-0209
Lead oxide hydrate	$\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1	22-0665
Lead oxide hydroxide hydrate	$\text{Pb}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	30-0714
Lead oxide sulphate hydrate	$\text{Pb}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	29-0781
Lead sulphate (anglesite)	PbSO_4	20	5-0577, 36-1461
n-paraffin	$(\text{CH}_2)_x$	9	40-1995
Potassium aluminium silicate (microcline)	KAlSi_3O_8	1	19-0932
Potassium calcium carbonate (fairchildite)	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	1	21-1287
Potassium calcium silicate	$\text{K}_8\text{CaSi}_{10}\text{O}_{25}$	1	27-1026
Potassium iron silicate	KFeSi_3O_8	1	16-0153
Potassium iron sulphate hydrate	$\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	17-0486
Silicate hydrate	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1	38-0448



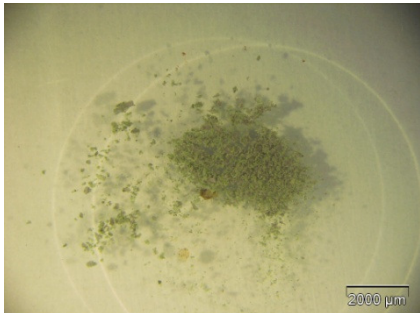

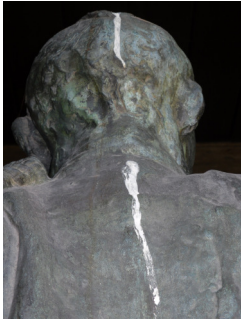
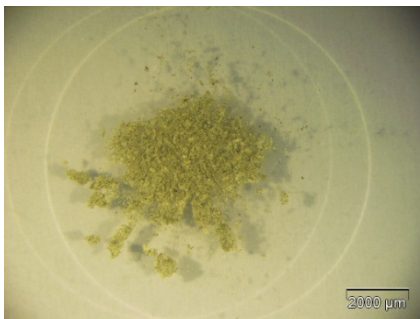


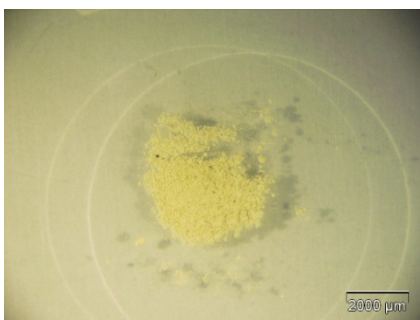


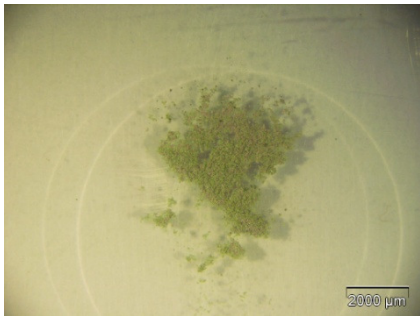
Tabela A.1. (continuação)



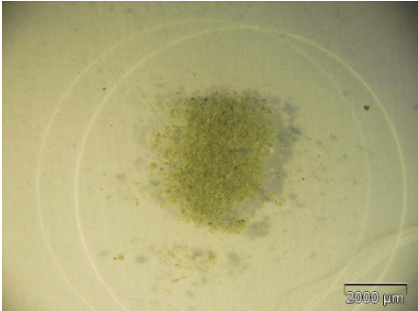


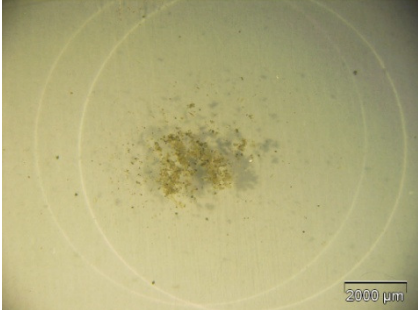


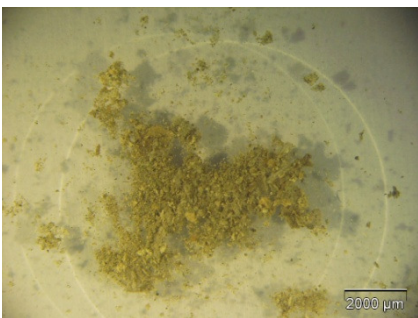


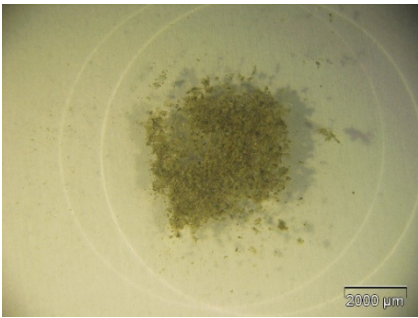
Name	Formula	Occurrences	PDF Nº
Silicon oxide	SiO ₂	3	32-0993
Silicon oxide	SiO ₂	1	38-0197
Silicon oxide (quartz)	SiO ₂	126	33-1161, 5-0490
Silver (SEM only)	Ag	1	-
Sodium iron sulphate	Na ₃ Fe(SO ₄) ₃	1	39-0243
Tin oxide	SnO ₂	1	29-1484
Tin oxide (cassiterite)	SnO ₂	6	41-1445
Tin oxide (romarchite)	SnO	2	6-0395
Titanium oxide	Ti ₂ O ₁₃	1	18-1403
Titanium oxide (anatase)	TiO ₂	1	21-1272
Titanium oxide (rutile)	TiO ₂	2	21-1276
Uric acid	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	2	28-2016, 31-1982
Uric acid hydrate	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ .2H ₂ O	1	191996
Zinc oxide (zincite)	ZnO	5	36-1451



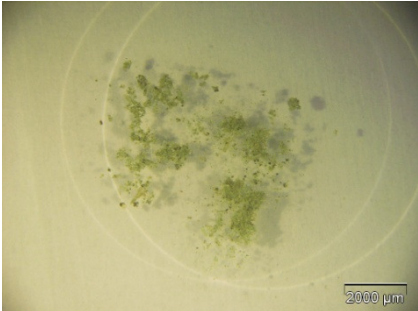


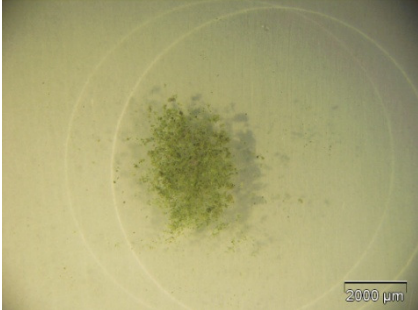


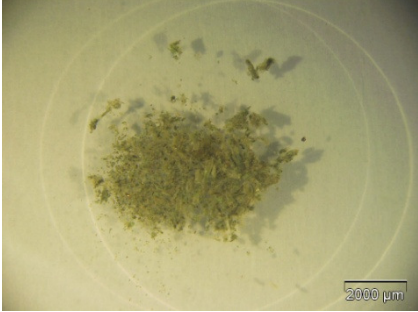


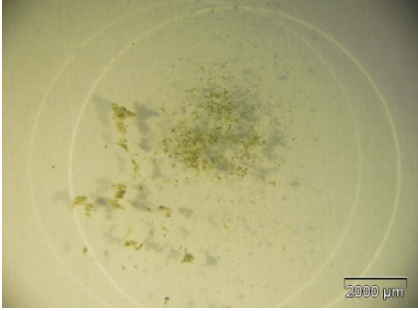
A.2. Localização da recolha de amostras

Nome da amostra	Localização	Pormenor	Fotografia
A1		Prega no interior da perda esquerda	
R1		 Verde-claro na perda esquerda	
R2		 Verde-claro no pé esquerdo	
R3		 Verde-claro na mão direita	

Nome da amostra	Localização	Pormenor	Fotografia
R4		 Verde médio na prega direita	
R5		 Verde médio na manga esquerda	
R6		Verde muito claro na mão esquerda	
R7		 Mancha escura à frente	

Nome da amostra	Localização	Pormenor	Fotografia
R8		 Verde-claro na manga esquerda	
R9		 Dejecto animal recente nas costas	
R10		 Dejecto animal branco nas costas	
R11		 Verde-claro perto dos pés atrás	

Nome da amostra	Localização	Pormenor	Fotografia
R12		 Verde olivina parte de trás	
R13		 Verde-escuro no topo das cordas	
R14		 Dejecto animal antigo na cabeça	
R15		 Crosta negra na orelha direita	

Nome da amostra	Localização	Pormenor	Fotografia
R16		 Verde-claro na cabeça	
R17		 Verde-escuro na cabeça	
R18		 Crosta negra no pescoço	
R19		 Verde-escuro na cabeça	

A.3. Resultados XRF

Amostra	Elementos												
	Cu	Zn	Sn	Fe	Ca	Cl	Ba	S	K	Si	Pb	Sr	Ti
R1	X	X	X	X	X	X							
R2	X	X	X	X	X	X	X	X					
R3	X	X		X	X	X	X	X					
R4	X	X		X	X	X	X	X	X				
R5	X	X		X	X	X	X	X	X				
R6	X	X	X	X	X								
R7	X	X		X	X	X		X	X				
R8	X	X		X	X				X	X			
R9	X	X	X	X	X	X			X				
R10	X	X		X	X	X		X	X			X	X
R11	X	X	X	X	X								
R12	X	X		X	X	X		X					
R13	X	X		X	X	X		X					
R14	X	X		X	X	X		X	X		X		X
R15	X	X	X	X	X								
R16	X	X	X	X	X								
R17	X	X	X	X	X								
R18	X	X	X	X	X								
R19	X	X	X	X	X	X		X		X	X		

A.4. Conversa com Jardineiros da Gulbenkian

Que tipos de adubos são usados no jardim interior onde se encontra a escultura de Jean d'Aire, de Rodin?

Neste jardim em específico é usado um adubo comercial composto NKP de libertação lenta.

O que quer dizer com “libertação lenta”?

São adubos que possuem uma cápsula de revestimento em resina, que libertam lentamente os nutrientes com as regas e a chuva.

Com que frequência é aplicado o adubo?

É de aplicação anual.

Em que época?

Agora pela Primavera.

Que zonas são fertilizadas?

Na zona dos morangos, e nos arbustos de azálias. As trepadeiras em redor da escultura só foram fertilizadas na altura da sua plantação, pois é uma planta vigorosa e se fosse fertilizada mais frequentemente, ela cresceria muito mais.

Como é feita a fertilização?

Trata-se de grânulos sólidos espalhados na terra. O arbusto de azália por trás da escultura leva, em média, 200gr de adubo.

Qual é a composição do adubo usado?

16:8:16 de NPK com uma pequena percentagem de Magnésio.

Disse que era um adubo comercial, poderia dizer a marca/referência?

Claro que sim, é Sierrablen 16:8:16+5 MgO

Que outros produtos são usados no jardim?

Também são aplicados fungicidas e insecticidas, principalmente na zona dos morangos. Os fungicidas (Mancozebe, Tirame, Dinocape e Penconazol) são aplicados por pulverização, 2 a 3 vezes por ano enquanto o insecticida (Lambda – cialotrina) é aplicado 3 a 4 vezes por ano.

Product information

Sierrablen®

2-3
MONTHS

16+08+16+5MgO+Fe

Itemcode: 4250

16+3.5+13.3+3Mg+0.5Fe



PRODUCT DESCRIPTION

Sierrablen utilizes the very latest controlled release coating technologies on standard sized granules for use on a wide variety of turf surfaces from tees to sports fields. Sierrablen has been designed for specific growth stages so that nutrients are released at the optimum rate according to plant requirements. The application of a new coating technology guarantees a longer-lasting effect and a fast start. The controlled release technologies in Sierrablen have different release patterns based on Poly-S and Resin coating.

PRODUCT ADVANTAGES

1. Balanced NK fertilizer with P for use from spring to autumn.
2. Magnesium included to improve turf colour and to mask symptoms of stress.

TECHNOLOGY

Poly-S	PACE	TMax	MU ₂	SilK	Pro-Lite

USE

Green	Tee	Fairway	Sports field	Amenity
	✓	✓✓	✓✓	✓✓

RECOMMENDED PERIOD FOR USE

J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D

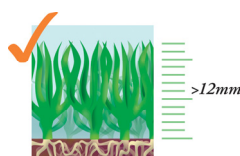
PERFORMANCE*

Granule dispersal: 10 days (visually dispersed)

Turf response: 7-10 days

Longevity: 2-3 months

* depending on environmental factors



Scotts International B.V.,
Scotts Professional
P.O. Box 40, 4190 CA Geldermalsen,
The Netherlands
Tel.: +31 (0)418 655 700
Fax: +31 (0)418 655 795
E-mail: info@scottspprofessional.com
Internet: www.scottspprofessional.com



Growing success

PRODUCT CHARACTERISTICS

Bag size:	25 kg
Application Rate:	25-40 g/m ²
Bag coverage:	625-1000 m ²
Particle size:	1.8-4.0 mm
Granule count:	49 granules/gram

NUTRIENT LEVELS APPLIED (KG/HA)

25g/m ²			30g/m ²		
N	P	K	N	P	K
40.0	20.0	40.0	48.0	24.0	48.0

35g/m ²			40g/m ²		
N	P	K	N	P	K
56.0	28.0	56.0	64.0	32.0	64.0

DIRECTIONS FOR USE

- Apply to dry foliage.
- Watering-in after application aids dispersion and gives a quicker initial effect.
- Avoid applications during frosty or drought conditions.
- Watering-in after application will minimize foot printing risk.
- If spilt on paving slabs, concrete, clothes etc. brush off immediately, as product may cause discolouration.
- Applications should be made after aeration programmes such as hollow tining, slitting and/or scarification to prevent granules damage.

STORAGE

Keep away from heat and sources of ignition. Keep away from food, drink and animal feeding stuffs. For quality reasons: Keep out of reach of direct sunlight, store under dry conditions, partly used bags should be closed well. Keep at temperatures between 0°C and 40°C.

HEALTH & SAFETY

A Material Safety Data Sheet is available on request.

GUARANTEED ANALYSIS

16.0 % Nitrogen (N)

- 1.1% nitrate nitrogen
- 3.0% ammoniacal nitrogen
- 11.9% urea nitrogen

8.0% Phosphorus pentoxide (P₂O₅)

- 7.2% water soluble
- 3.5% Phosphorus (P), 3.1% water soluble

16.0% Potassium Oxide (K₂O)

- Water soluble (chloride free)
- 13.3% Potassium (K), water soluble
- 5.0% Magnesium oxide (MgO), 1.0% water soluble
- 3.0% Magnesium (Mg), 0.6% water soluble
- 25.0% Sulphur trioxide total (SO₃)
- 10.0% Sulphur total (S)
- 0.5% Iron total (Fe), 0.45% water soluble
- 50% Coated N of total N

SPREADER SETTINGS

Spreader type	Application method	Cone setting	Spreader width (m)	Application rate (g/m ²)			
				25	30	35	40
Rotary Spreader SR-2000 or Accupro 2000	1x pass	4	4,7	Q	R ¹ / ₂	T ¹ / ₂	V
	2x pass	4	4,7	M	N	O	O ¹ / ₂

THE COMPLETE SIERRABLEN RANGE

Analyses	Longevity	Recommended period of use											
32+05+05	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
31+05+07	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
25+05+10	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
16+08+16	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
15+00+15+4MgO	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
16+25+12	2-3 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
38+00+00	4-5 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
28+06+05+4MgO	4-5 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
24+05+10+2Fe	4-5 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
22+00+20	4-5 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
14+05+21+2MgO	4-5 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
28+05+05+Fe	5-6 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
15+00+22+Fe	5-6 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
27+05+05+Fe	8-9 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
22+06+11+Te	8-9 months	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D



Growing success